

***Funktionale abbaubare Polyester
als elektrogenesponnene Wundverschlussmaterialien
im Pflanzenschutz***

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und
Naturwissenschaften (BayNAT) der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Viola Buchholz

geboren in Minden

Bayreuth

2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2012 bis April 2017 am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie II der Universität Bayreuth unter Betreuung von Herrn Professor Dr. Andreas Greiner angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften (BayNAT) der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am:	21. April 2017
Zulassung durch das Leitungsgremium:	16. Mai 2017
Wissenschaftliches Kolloquium:	20. Oktober 2017

Amtierender Direktor: Prof. Dr. Dirk Schüler

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Andreas Greiner	(Erstgutachter)
Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt	(Zweitgutachter)
Prof. Dr. Birgit Weber	(Vorsitz)
Prof. Dr. Matthias Breuning	

*Wenn alles gegen dich zu laufen scheint,
erinnere dich daran,
dass das Flugzeug gegen den Wind abhebt, nicht mit ihm.*

Henry Ford (1863–1947)

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.1	Esca-Erkrankung der Weinrebe.....	3
2.1.1	Pilz-Infektion der Weinrebe	3
2.1.2	Gegenmaßnahmen.....	5
2.2	Elektrogesponnene Fasern.....	7
2.2.1	Prinzip des Elektrosinnens.....	7
2.2.2	Variationen	9
2.2.3	„Green Electrospinning“.....	11
2.2.4	Anwendungen.....	12
2.3	Abbaubare Polymere	13
2.3.1	Beispiele abbaubarer Materialien	14
2.3.2	Abbaumechanismen.....	16
2.4	Adhäsive Polymere	18
2.4.1	Prinzip des Klebens und Einteilung der Klebstoffe.....	18
2.4.2	Klebstoff-Anwendungen im medizinischen Bereich	20
3	Zielsetzung und Konzept.....	23
4	Ergebnisse und Diskussion	27
4.1	Polyester mit aliphatischen Seitenketten und reduzierter Kristallinität.....	27
4.1.1	Synthese von Polyestern mit Butyl- und Ethyl-Seitenketten.....	28
4.1.2	Eigenschaften der Polyester mit Butyl- und Ethyl-Seitenketten.....	32
4.1.3	Enzymatischer Abbau der Polyestern mit Butyl- und Ethyl-Seitenketten.....	36
4.1.4	Fazit.....	39
4.2	Polyester mit adhäsiven Eigenschaften	39
4.2.1	Synthese von Polyestern mit reduzierter Kristallinität, Vernetzbarkeit und Dispergierbarkeit.....	40
4.2.2	UV-induzierte Vernetzung der Polymer mit Doppelbindung mittels BAPO.....	47
4.2.3	Bestimmung der adhäsiven Eigenschaften der Polymere.....	49
4.2.4	Enzymatischer Abbau der Polymer mit adhäsiven Eigenschaften	55
4.2.5	Fazit.....	56

4.3	Elektrogesponnene Fasern aus wässriger Dispersion.....	57
4.3.1	Herstellung einer wässrigen Dispersion	58
4.3.2	Elektrogesponnene Fasern aus wässriger Dispersion.....	59
4.3.3	Stabilität der Fasermatte aus Dispersion	61
4.3.4	Mögliche Anwendungsmöglichkeiten der instabilen Fasern.....	65
4.3.5	Fazit und mögliche Anwendungsmöglichkeiten	67
4.4	Elektrogesponnene Fasermatten als Wundverschluss für Weinpflanzen.....	68
4.4.1	Elektrogesponnene Fasermatten mit steigender Schichtdicke.....	69
4.4.2	Filtrationseigenschaften und Durchlässigkeitstest mit Esca-Sporen.....	77
4.4.3	Elektrogesponnene Fasermatten mit antimikrobieller Wirkung.....	79
4.4.4	Filtrationseigenschaften und Durchlässigkeitstest mit antimikrobiellen Faser- matten	84
4.4.5	Fazit.....	86
5	Zusammenfassung.....	89
6	Summary.....	93
7	Ausblick.....	97
8	Experimenteller Teil	99
8.1	Verwendete Geräte, Messinstrumente und Methoden	99
8.2	Eingesetzte Chemikalien	104
8.3	Polymerisationen	106
8.3.1	Copolymerisation von 1,5-Pentandiol, Adipinsäure und 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propan- diol.....	106
8.3.2	Copolymerisation von 1,5-Pentandiol, Adipinsäure, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol und Fumarsäure	108
8.3.3	Copolymerisation von 1,5-Pentandiol, Adipinsäure, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, Fumarsäure und Methoxypolyethylenglycol	109
8.4	Elektrospinnen	111
8.4.1	Elektrospinn-Apparatur zur Herstellung von Fasermatten	111
8.4.2	Herstellung einer Polymer-Dispersion	111

9	Anhänge	113
9.1	Anhang zu Kapitel 4.1	113
9.2	Anhang zu Kapitel 4.2	117
9.3	Anhang zu Kapitel 4.4	120
10	Literaturverzeichnis.....	123
11	Veröffentlichungen und Tagungsteilnahmen	129
	Danksagung.....	131
	(Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen	133

1 Einleitung

Der Begriff Esca bezeichnet eine Erkrankung von Weinreben, die durch Pilze ausgelöst wird. Zu den ersten Symptomen der Erkrankung zählen die Verfärbung des Blattwerkes und das Auftreten von Flecken auf den Weinbeeren. Langfristig trocknen ganze Weintrauben oder auch größere Abschnitte der Pflanze aus. Schließlich führt die Erkrankung zum Absterben der Weinrebe.^[1] Mit wachsender Sorge berichten Winzer auf der ganzen Welt von steigenden Infektionszahlen. Die wirtschaftlichen Folgen dieser Erkrankung sind aufgrund ihrer langen Latenzzeit schwer abzusehen. Allein für die Weinbauregionen in Frankreich betrug der geschätzte Schaden im Jahr 2014 mehr als 1 Milliarde Euro.^[2,3] Hauptinfektionsweg der Esca-Erkrankung sind offene Schnittflächen nach dem Rebschnitt, in welche Pilzsporen eindringen. Aktuelle Gegenmaßnahmen beschränken sich meist auf spezielle Schnitttechniken sowie die Desinfektion der Wundflächen und stellen keinen ausreichenden Schutz dar.^[4]

Die Forschungsarbeiten dieser Dissertation setzen an dieser Stelle an. Durch eine atmungsaktive Abdeckung der Schnittfläche soll das Eindringen der Pilzsporen verhindert und gleichzeitig die Wundheilung ermöglicht werden. Dazu werden elektrogesponnene Fasermatten als Wundverschlussmaterialien mit einer mechanischen Barrierefunktion getestet, wobei durch die feinporeige Struktur das Abtrocknen der Schnittwunde ermöglicht werden soll. Die Optimierung des Herstellungsprozesses elektrogesponnener Fasermatten mit einer ausreichenden Filtrationsleistung gegenüber Pilzsporen ist Teil der Arbeiten dieser Dissertation.

Für eine bestmögliche Schutzfunktion soll zudem ein Polymer gezielt für die Verarbeitung zu elektrogesponnenen Fasern entwickelt werden. Dabei sollen die Eigenschaften direkt auf die Anwendung abgestimmt sein. Neben einer biologischen Abbaubarkeit soll das neue Polymer flexibel sein, um einen engen Kontakt mit der rauen Oberfläche der Weinrebe zu ermöglichen. Die Verarbeitung aus wässrigen Systemen ist ein weiterer Aspekt, der bei der Entwicklung des Polymers beachtet werden soll. In der vorliegenden Forschungsarbeit sollen daher die gewünschten Eigenschaften gezielt miteinander verknüpft werden um ein an die Anwendung als Wundverschluss optimiertes System zu generieren.

Durch die Kombination aus Polymerentwicklung und Verfahrensoptimierung zur Herstellung elektrogesponnener Fasermatten soll ein Wundverschluss entwickelt und die potenzielle Anwendbarkeit gegen die Infektion durch Pilzsporen getestet werden.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Esca-Erkrankung der Weinrebe

2.1.1 Pilz-Infektion der Weinrebe

In den vergangenen Jahrzehnten berichtete eine steigende Zahl von Winzern von infizierten Weinreben durch die Esca-Krankheit. Erste Erwähnungen dieser Erkrankung finden sich bereits in altgriechischen und lateinischen Schriften. Genauere Untersuchungen wurden im Hochmittelalter unternommen.^[1] Nachdem bis in die neunziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts nur alte Weinregionen im europäischen Mittelmeerraum, wie Italien, Spanien und Frankreich, betroffen waren, sind nun zunehmend auch Regionen in Deutschland und Österreich betroffen.^[5] Mittlerweile wird von einer weltweiten Infektion ausgegangen, da auch in Teilen der USA und Neuseelands Weinreben erkrankt sind.^[6,7] Eine Beschränkung der Infektion auf bestimmte Rebsorten existiert dabei nicht, alle angebauten Sorten sind betroffen.^[5]

Die Esca-Erkrankung zeigt sich in Form verschiedener Symptomausprägungen, welche unter anderem als Petri-Erkrankung (engl. ‚Petri disease‘) oder als ‚young Esca‘ bezeichnet werden. Je nach Schwere der Erkrankung können dabei unterschiedlichste Symptome auftreten. Die zeitliche Abfolge kann variieren und über mehrere Jahre hinweg verteilt auftreten. Besonders bei jungen Weinreben tritt oftmals eine Wachstumsstörung auf. Ein äußeres Symptom von Esca im späten Krankheitsstadium ist eine Verfärbung des Blattwerks. Dabei kommt es zwischen den Blattadern zu einer nekrotischen Fleckenbildung, welche bei weiterer Zunahme in Form von Streifen sichtbar ist. Lediglich der Bereich direkt an den Blattadern bleibt grün. Diese Verfärbungen werden daher auch Tigerstreifen genannt. Oftmals wird auch von Verfärbungen auf den Weinbeeren berichtet. Hierbei treten bläuliche bis schwarze Flecken auf, auch schwarze Masern (engl. ‚black measles‘) genannt. Auch im Inneren der Pflanze kommt es zu einer Verfärbung. Kleine Gebiete im Stamm der Rebe werden nekrotisch und verfärben sich. Bei der Gummosis wird eine dunkle, gummiartige Substanz unter anderem aus Polysacchariden gebildet, welche die Leiterbahnen im Inneren verstopft und teilweise als zähe Flüssigkeit aus den Schnittflächen austritt. Neben diesen kleineren optischen Symptomen ist besonders das Austrocknen von Weintrauben oder das plötzliche Absterben von ganzen Trieben auffällig. Als letztes Symptom kann das Absterben der gesamten Rebe auftreten, als Apoplexie des Weinstocks bezeichnet.^[4] Fotografische Aufnahmen unterschiedlicher Symptome der Esca-

Infektion sind in Abbildung 2.1 gezeigt. Dabei treten die Symptome nicht dauerhaft auf. Die gezeigten Verfärbungen der Blätter und Flecken auf den Trauben erscheinen nicht jedes Jahr. Die Erkrankung kann mehrere Monate stagnieren und die Rebe keine äußerlichen Symptome aufzeigen. Die Weißfäule, ein Verfaulen im Inneren der Rebe, schreitet währenddessen ununterbrochen weiter voran.^[5]



Abbildung 2.1: Fotografische Aufnahmen von Esca-infizierten Weinreben: A: Verfärbung des Blattwerkes ('Tigerstreifen'), B: Fleckenbildung auf Weinbeeren ('schwarze Masern'), C: Verfärbung im Querschnitt der Weinrebe durch Gummosis, D: Austrocknen von Weintrauben und ganzen Trieben. Verwendet aus Referenz [1] mit Genehmigung.

Für die Esca-Erkrankung mit den vielfältigen Symptomen werden verschiedene Pilze verantwortlich gemacht. Dabei werden vor allem die drei Arten *Phaeomoniella chlamydospora* (*Pch*)^[8], *Phaeoacremonium aleophilum* (*Pal*)^[9] und *Fomitiporia mediterranea* (*Fmed*)^[10] wiederholt mit der Reb-Infektion in Verbindung gebracht. *Pch* und *Pal* gelten als Auslöser der 'Petri-Erkrankung' und werden oftmals in nekrotischen Bereichen der Weinrebe gefunden, zudem werden sie im weiteren Krankheitsverlauf im Zusammenhang mit den Verfärbungen auf den Trauben genannt. Zur Veranschaulichung der Größe solcher Pilzsporen sind Mikroskop-

Aufnahmen von *Pch*-Sporen in Abbildung 2.2 gezeigt. *Fmed* hingegen steht im Zusammenhang mit den Tigerstreifen der Weinblätter und verursacht zudem die Weißfäule im Inneren der Rebe.^[5]

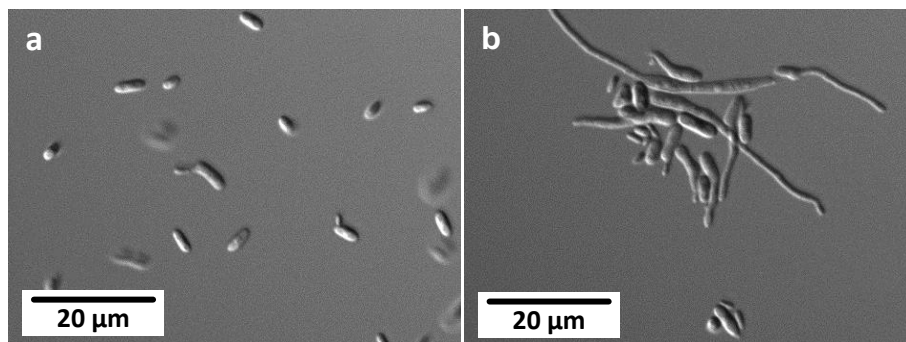


Abbildung 2.2: Mikroskop-Aufnahmen von *Pch*-Pilzsporen; a: frische Sporensuspension, b: nach 24 h ausgebildete Keimschläuche. Verwendet aus Referenz [11] mit Genehmigung.

2.1.2 Gegenmaßnahmen

Als Maßnahmen zur Bekämpfung der Esca-Infektion werden seit langem Fungizide eingesetzt. Wissenschaftliche Studien zeigen dabei eine unterschiedliche Effektivität auf. Die Ergebnisse in Laborversuchen reichen von keiner oder nur geringer Effektivität bis zur vollständigen Unterbindung des Pilzwachstums. Das Fungizid, welches die größte Wirkung gegenüber den Pilzen des Esca-Komplexes zeigt und das Wachstum von *Fmed* als auch *Pch* unterbindet, ist Mancozeb, ein Dithiocarbamat mit einer Mischung von Mangan und Zink als Gegenionen. Die Struktur ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Unter verschiedenen Handelsnamen wird dieses Mittel in unterschiedlichen Rezepturen in Pulverform, als Granulat oder auch als direkt anwendbare Suspension vertrieben. Genehmigt sind unter anderem Anwendungen im Anbau von Obst, Gemüse und auch Nüssen. Auf molekularer Ebene betrachtet stellen die Schwefeleinheiten die aktive Komponente bei der Hemmung der Konidienkeimung dar und verhindern somit die Verbreitung der Pilze. Die Wirkung ist jedoch zeitlich stark begrenzt. Daher ist eine langfristig wirkende Anwendung in Form von Wundverschlussmaterialien nicht möglich.^[12]

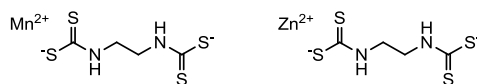


Abbildung 2.3: Struktur des Fungizids Mancozeb, welches für den Anbau von Feldfrüchte, Obst, Nüsse und Gemüse eingesetzt wird.

Ein weiteres effektives Mittel gegen die Esca-Infektion war für mehrere Jahre Natriumarsenit (NaAsO_2). Es wurde unter anderem im Weinbau angewendet. Aufgrund von toxischen

Auswirkungen auf die Umwelt und auch kanzerogenen Effekten auf den Menschen ist die Anwendung von Arsenit seit Anfang des Jahres 2000 verboten.^[1,4]

Andere Strategien bei der Bekämpfung der Ausbreitung von Esca fokussieren sich auf den Schutz von Schnittwunden. Dabei werden Fungizide als Leime oder Pasten aufgetragen oder in flüssiger Form aufgesprüht. Diese Schutzmaßnahmen werden jedoch durch Regenfälle abgewaschen, sodass kein langzeitlicher Schutz erzielt wird. Darüber hinaus verhindern diese Maßnahmen ein Abtrocknen der Wunde, so dass nur eine unzureichende Wundheilung erreicht wird und Fäulnis einsetzen kann. Auch biologische Maßnahmen werden im Kampf gegen Esca ergriffen. Der Einsatz von antagonistischen Mikroorganismen wird untersucht, die gezielt auf offene Schnittflächen aufgebracht werden und so die Wunde bedecken und schützen sollen. Dabei stellt die Gattung *Trichoderma* die wichtigsten Vertreter dar.^[13] Ein entscheidender Nachteil dieser Antagonisten ist die Wachstumszeit, in der die Wunde noch nicht vollständig bedeckt ist, somit kann das Eindringen der pathogenen Pilze innerhalb dieser Zeit nicht verhindert werden. Untersuchungen auf diesem Gebiet zeigen erste Erfolge, die Forschung muss aber noch intensiviert werden. Aktuell werden daher hauptsächlich passive Methoden zur Eindämmung der Esca-Infektion im Weinbau herangezogen. Dazu zählen der direkte Rückschnitt von befallenen Bereichen und das anschließende Verbrennen des Schnittguts um eine weitere Kontamination auszuschließen. In Summe reduzieren die Maßnahmen zwar die Infektionsrate, einen effektiven Schutz stellen sie bislang jedoch nicht dar.^[4]

Das Fehlen eines effektiven Mechanismus um die Infektion der Weinrebe mit den Esca-auslösenden Pilzsporen ermutigt Forscher auf der ganzen Welt nach weiteren Problemlösungen zu suchen. Im März 2014 wurde das in dieser Forschungsarbeit entwickelte Konzept der elektrogesponnen Fasermatten als Wundverschlussmaterialien gegen Esca auf dem ACS National Meeting & Exposition in Dallas (Texas, USA) vorgestellt.^[14] Ein luftdurchlässiger Wundverschluss kann nach dem Rebschnitt auf die offenen Schnittflächen aufgebracht werden und soll als mechanische Barriere das Eindringen der Pilzsporen verhindern und zeitgleich ein Abtrocknen der Wunde ermöglichen. Auch die Arbeitsgruppe um Prof. Alexander Yarin in Chicago (Illinois, USA) arbeitet an Strategien die Wundflächen mit elektrogesponnenen Fasermatten zu verschließen. Der Schwerpunkt dieser Arbeiten liegt dabei auf der Haftung auf der Wunde und dem Einfluss von Umwelteinflüssen wie z.B. Wind und Regen auf den Wundverschluss.^[15]

2.2 Elektrogenessponnene Fasern

Wenn elektrostatische Kräfte auf eine Lösung wirken, so kann es zur Bildung von Tropfen und Fasern kommen. Dieses grundlegende Prinzip ist schon seit Langem bekannt.^[16] Erste Patente dazu stammen aus den Anfängen des 20. Jahrhunderts. Eine Anwendung zur Herstellung polymerer Fasern durch das Anlegen einer Spannung und auch ein möglicher Aufbau zum Elektrosponnen wurden von Anton Formhals patentiert.^[17,18] Dennoch geriet der Prozess in den nächsten Jahrzehnten größtenteils in Vergessenheit. Nach einigen wenigen Veröffentlichungen in den 70er und 80er Jahren^[19–22] wurde erst in den 90ern wieder verstärkt auf dem Gebiet des Elektrosponnens geforscht. Vor allem die Arbeiten der Forschungsgruppe um Darrell H. Reneker brachten neue Erkenntnisse und Anwendungen.^[23] Daraufhin stieg die Anzahl der forschenden Personen auf dem Gebiet des Elektrosponnens und damit auch die Zahl der veröffentlichten Publikationen. Dieser Trend ist in Abbildung 2.4 deutlich erkennbar. Bis Ende 2016 existierten mehr als 32.000 Veröffentlichungen zu dem Thema, darunter eine große Anzahl an Reviews.^[24–27]

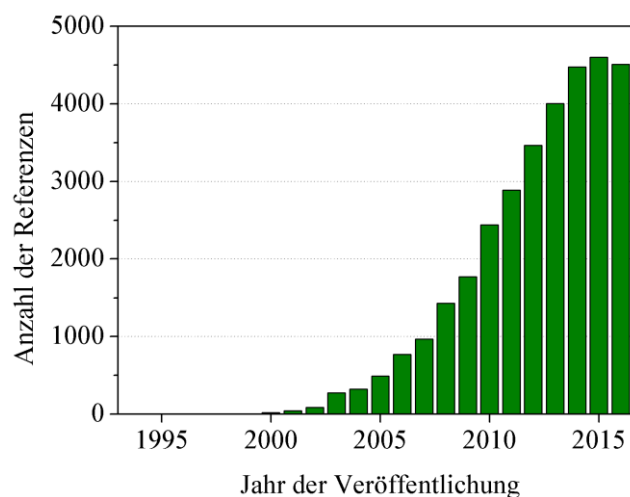


Abbildung 2.4: Anzahl der jährlichen Veröffentlichungen, welche das Konzept ‘electrospinning’ behandeln, ermittelt mit Science Finder Scholar.

2.2.1 Prinzip des Elektrosponnens

Das Prinzip der Erzeugung von Fasern mittels Elektrosponnen beruht auf der Deformation eines Tropfens aufgrund angelegter Hochspannung. Dazu wird eine Polymerlösung oder Polymerschmelze durch eine feine Düse gepumpt, wie im Schema in Abbildung 2.5 dargestellt. Diese Düse dient gleichzeitig als Elektrode, an der eine Hochspannung angelegt wird. Tritt der Tropfen aus der Düse heraus, so kommt es zur Deformation des Tropfens und bei ausreichender

Spannung zum Austritt eines Flüssigkeitsstrahles (englisch: Jet) in Richtung Gegenelektrode, wie Abbildung 2.6 gezeigt.

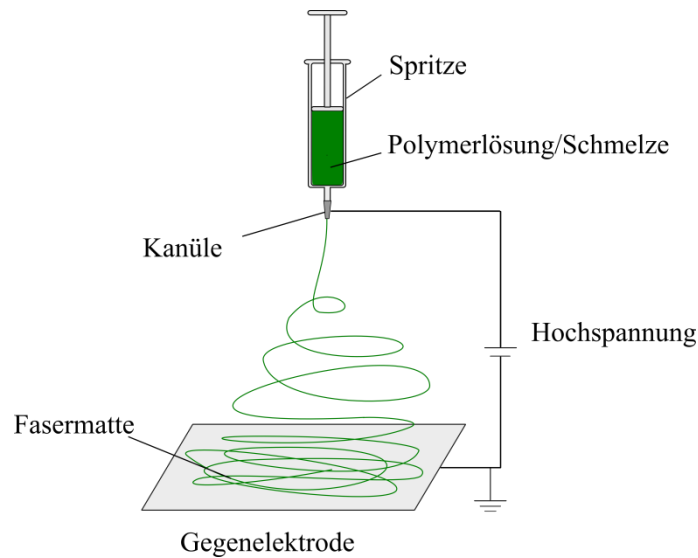


Abbildung 2.5: Schema des Elektrospleinprozesses bei senkrechter Anordnung der Elektroden.

Dieser Strahl bewegt sich auf die Gegenelektrode zu, wobei er sich permanent aufgrund der auftretenden Kräfte verjüngt. Zusätzlich verdampft das verwendete Lösungsmittel während dieser Phase beziehungsweise im Falle einer versponnenen Polymerschmelze kühlt diese auf dem Weg zur Gegenelektrode ab. Dadurch bildet sich eine trockene, feste Faser. Verdampft nicht ausreichend viel des Lösungsmittels beziehungsweise kühlt die Schmelze nicht weit genug ab, so bleibt die Faser flüssig und „verschmilzt“ mit anderen Fasern auf der Gegenelektrode. Der Weg, den die Fasern von der Düse bis zur Gegenelektrode zurücklegen, ist dabei keinesfalls geradlinig. Der sogenannte Jet durchläuft dabei mehrere Schleifen und Schlingen, die mit dünner werdender Faser immer feiner und komplexer werden. Der Durchmesser beträgt schließlich nur noch einige Mikrometer bis zu wenigen Nanometern.^[23,24]

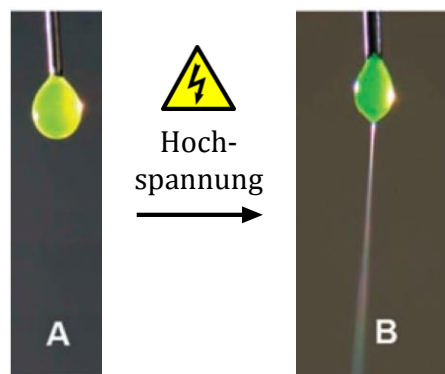


Abbildung 2.6: Tropfen einer Polyethylenoxid-Lösung (5-%ig in Wasser, angefärbt mit Fluorescein); A: ohne elektrische Spannung; B: bei angelegter Hochspannung von 20 kV. Verwendet aus Referenz [24] mit Genehmigung.

Die entstehenden Fasern sind dabei in ihrer Form stark von den Parametern des Elektrosinnens abhängig. Dazu zählen vor allem die Eigenschaften der Lösung wie die Molmasse des Polymers, das Lösungsmittel, die Viskosität, die Oberflächenspannung sowie die elektrische Leitfähigkeit. Auch die Prozessparameter haben einen großen Einfluss auf die Faserbildung. Hier sind die Durchflussrate, der Düsendurchmesser, der Elektrodenabstand und die angelegte Spannung zu nennen, aber auch Luftfeuchtigkeit und Temperatur während des Spinnens sind von Bedeutung.^[28]

Für einen kontinuierlich erfolgenden Elektrosinnprozess sind die Parameter gut aufeinander abzustimmen. Gleichzeitig ermöglichen sie eine Variation an Fasermorphologien, wie sie z.B. in Abbildung 2.7 gezeigt sind. Neben einfachen glatten Fasern können dreidimensionale Strukturen wie Perlen (Abbildung 2.7, Bild A) oder Bänder (B) produziert werden. Unter bestimmten Bedingungen können auch spezielle Anordnungen wie seitliche Haken entstehen, sodass die Faser an Stacheldraht erinnert (C).^[29] Durch die gezielte Kontrolle der Luftfeuchtigkeit sind auch poröse Fasern herstellbar (D).^[30]

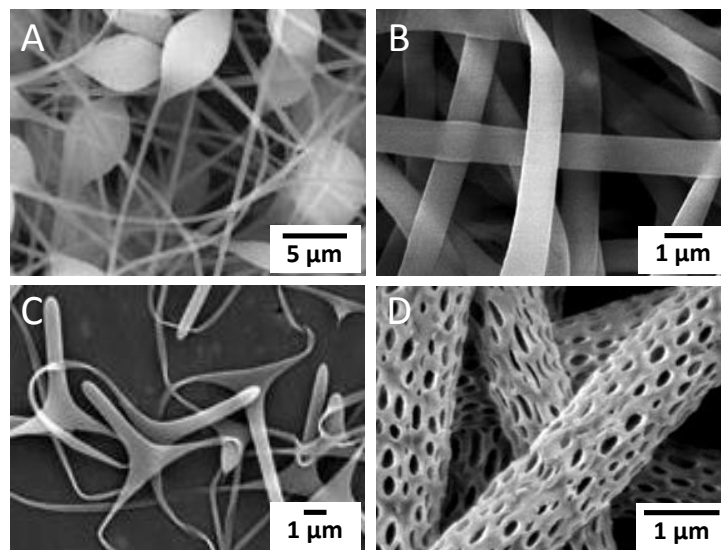


Abbildung 2.7: Beispiele unterschiedlicher Nanofasermorphologien hergestellt via Elektrosinnen; A: Perlenförmige Polystyrol-Fasern; B: Polyamid-Fasern in einer Bänderform; C: Fasern aus Polyvinylacetat mit seitlichen Haken; D: poröse Polylactid-Fasern. Verwendet aus Referenz [30] mit Genehmigung.

2.2.2 Variationen

Mit Hilfe des Elektrosinnens kann eine Vielzahl von Polymeren zu Fasern im Mikro- und Nanometerbereich verarbeitet werden. Durch die Prozessparameter sind unterschiedlichste Fasermorphologien realisierbar. Neben der Wahl der Parameter bieten auch die technische Umsetzung des Prinzips viele Variationsmöglichkeiten.

Beim normalen Elektrospleinprozess, dessen Aufbau schematisch in Abbildung 2.5 gezeigt ist, werden die Fasern ungeordnet auf der Gegenelektrode abgelegt. Durch die Reduzierung des Abstandes der beiden Elektroden zueinander bis auf wenige Millimeter ist ein gezieltes Ablegen der Fasern möglich. Dieses Verfahren wird als Near-Field-Elektrospleinnen oder auch Präzisions-Elektrospleinnen bezeichnet und eröffnet Anwendungsbereiche unter anderem in der Mikrofluidik.^[31,32] Durch den Einsatz zylinderförmiger Gegenelektrode und einer hohen Rotationsgeschwindigkeit kann die Ausrichtung der Fasern kontrolliert werden, sodass auch eine parallele Anordnung erzielt werden kann.^[33,34] Die Auswirkungen der Rotationsgeschwindigkeit auf die Ausrichtung der Fasern ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Bei geringer Geschwindigkeit (Abbildung 2.8, A) weisen die abgeschiedenen Fasern eine wellenförmige Anordnung durch das Auftreffen der Schwingungen des Polymerjets auf die Gegenelektrode auf. Diese erfolgt in Rotationsrichtung. Durch die Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit kann die Wellenform verhindert werden und die Fasern scheiden sich in einer linearen Form parallel zur Rotationsrichtung aus (Abbildung 2.8, C).

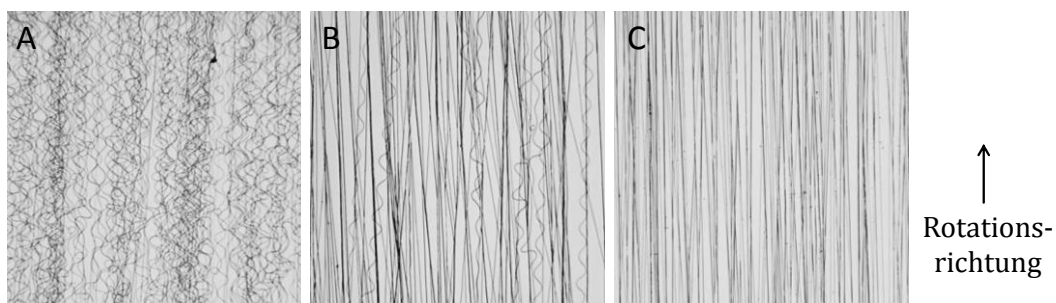


Abbildung 2.8: PEO-Fasern abgeschieden auf einer rotierenden Gegenelektrode (Durchmesser 3 cm) bei unterschiedlicher Rotationsgeschwindigkeit; A: 2,1 m/s, B: 3,5 m/s, C: 4,7 m/s. Verwendet aus Referenz [34] mit Genehmigung.

Es sind auch gemischte Faservliese möglich. Die einfachsten Möglichkeiten sind die Verwendung einer Polymermischung innerhalb einer Spritze oder zwei unabhängigen Spritzen mit unterschiedlichen Polymerlösungen.^[35] Komplexere Lösungen stellen spezielle Düsensysteme dar. Bei einer sogenannten Side-by-side-Anordnung werden zwei Lösungen nebeneinander in die Düse gedrückt, eine Durchmischung soll dabei vermieden werden. Die entstehenden Fasern weisen dann zwei Seiten auf, welche abhängig von Volumenstrom der beiden Polymerlösungen unterschiedliche Dimensionen aufweisen können. Abbildung 2.9 zeigt eine schematische Darstellung der Spinndüsen für Side-by-side-Anordnung (A). Ein weiteres Verfahren ist das koaxiale Elektrospleinnen (B). Bei diesem Verfahren werden Kern-Schale-Fasern hergestellt, wobei die Anordnung symmetrisch oder auch azentrisch erfolgen kann.^[36–39]

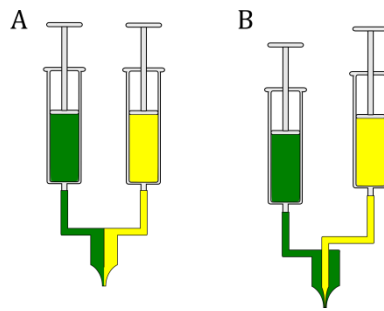


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung spezieller Spinn Düsen: A Side-by-side-Düse; B koaxiale Anordnung.

2.2.3 ‚Green Electrospinning‘

Ein wichtiger Aspekt bei der Herstellung von Fasern mittels Elektrospinnen ist der sichere Umgang mit den eingesetzten Lösungsmitteln. Für die Mehrzahl der Spinnprozesse werden organische Verbindungen zum Lösen des Polymers verwendet. Diese sind oftmals leicht entzündlich, gesundheitsschädlich oder sogar giftig. Außerdem können explosionsgefährliche Dämpfe auftreten. Der technische Aufwand, der betrieben werden muss um die im Spinnprozess verdampfenden Lösungsmitteln zurückzugewinnen, ist sehr kostenintensiv. Unter dem Aspekt des ‚Green Electrospinning‘ wird daher auf den Einsatz von organischen Lösungsmitteln verzichtet.^[40] Stattdessen sollen wässrige Systeme verwendet werden. Neben der reduzierten Umweltbelastung stellt die gute dielektrische Leitfähigkeit des Wassers einen weiteren Vorteil dar, wodurch ein stabiler Spinnprozess ermöglicht wird. Die meisten Polymere, welche für die Herstellung von Fasern verwendet werden, sind jedoch in Wasser nicht löslich. Daher wurden andere Methoden zur Verarbeitung aus wässrigen Systemen gefunden. Eine Möglichkeit stellen dabei Dispersionen dar, welche auf unterschiedliche Weise hergestellt werden können. Als erste Methode soll der langsame Lösungsmittelaustausch erwähnt werden. Hierbei wird eine Lösung des Polymers in einem organischen mit Wasser mischbaren Medium mit Wasser vermischt, sodass das Polymer fein verteilt ausfällt. Mittels Dialyse kann die Dispersion aufkonzentriert werden. Oftmals ist jedoch eine Stabilisierung durch Zugabe geringer Mengen Tensid notwendig.^[40] Durch eine spezielle Polymerstruktur kann auf die Verwendung zusätzlicher Tenside verzichtet werden. Amphiphilische Blockcopolymere mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Bereich fungieren dabei selbst als Tensid.^[41] Eine weitere Methode ist das Schmelz-Dispergieren. Hierbei wird das Polymer mit Wasser vermengt und aufgeschmolzen. Durch ein wasserlösliches Matrixpolymer können die fein verteilten Polymerpartikel stabilisiert werden, sodass auch nach dem Abkühlen eine stabile Dispersion vorliegt.^[42] Weitere Forschungsarbeiten auf dem Gebiet des ‚Green Electrospinning‘ bringen immer mehr Systeme hervor, mit denen auf lösungsmittelfreien Weg Fasern aus Wasser hergestellt werden. Dabei stellen auch chemische Reaktionen nach der Herstellung der Fasern eine Möglichkeit dar.^[43]

2.2.4 Anwendungen

Es existiert ein breites potenzielles Anwendungsspektrum für Fasern hergestellt mittels Elektrospinnen.^[44,45] Als erstes sind dabei die vielfältigen Filteranwendungen zu nennen. Durch die feine Struktur der elektrogesponnenen Fasern ist ein engmaschiges Netzwerk möglich, welches unterschiedlichste Materialien filtrieren kann. Dabei steigt die Filtrationseffizienz mit geringer werdendem Faserdurchmesser. Gleichzeitig steigt jedoch auch der resultierende Druckverlust durch die verkleinerte Porengröße. Dies stellt für einige Filteranwendungen ein Problem dar. Daher muss für jede Anwendung separat eine Balance zwischen guter Effizienz durch geringe Faserdurchmesser und Druckabfall durch großen Widerstand des Materials gefunden werden.^[46] Einheitliche Nanofasern ermöglichen sogar die Filtration von Partikeln im Größenbereich einiger Nanometer. Dabei wird aufgrund der feinen Struktur weniger Filtermaterial benötigt als mit vergleichbaren Filtern ohne elektrogesponnene Fasern. Als Nachteil wird jedoch auch hierbei der enorme Druckabfall genannt.^[47] Ansätze dieses Problem zu beheben beinhalten Elektret-Materialien, welche Partikel durch elektrostatische Anziehungskräfte binden.^[48] Die Herstellung der Nanofasern wird mittlerweile bereits mit dem Aspekt des Recyclings verknüpft, sodass umweltfreundliche Lösungen wie Fasern aus ehemaligen PET-Flaschen untersucht werden.^[49] Konkrete Anwendung spezieller Nanofasern liegen unter anderem auch im Bereich der Luftfiltration. Durch die Verwendung von antimikrobiellen Materialien kann die Anzahl an Bakterien in der Luft effektiv reduziert werden.^[50,51]

Neben den polymeren Nanofasern sind mittels Elektrospinnen auch Fasern anderer Materialien herstellbar. Durch Kalzinierung polymerhaltiger Fasern können reine Titandioxid-Nanofasern hergestellt werden. Diese feinen Strukturen eignen sich für Anwendungen in der Sensorik oder auch der Elektronik.^[52] Das Konzept der Modifikation der hergestellten Nanofasern kann auch reine Metallfasern ermöglichen. Ein Beispiel sind Kupferfasern. Dabei wird erst ein Kupfernitrat-Polymergemisch versponnen. Die Fasern werden dann thermisch behandelt, sodass das Matrixpolymer entfernt und zudem das Kupfernitrat zu Kupferoxid umgewandelt wird. Diese kann dann in einer Wasserstoffatmosphäre zu elementarem Kupfer reduziert werden. Nanofasern aus Kupfer können aufgrund der sehr guten Leitfähigkeit in elektrischen Komponenten angewendet werden.^[53]

Eine Vielzahl an biologisch abbaubaren Polymeren kann zu Fasern versponnen werden. Aufgrund der großen Oberfläche der Fasermatten und der Flexibilität sind diese Materialien auch für biomedizinische Anwendungen von Interesse. Unter anderem dienen Fasermatten aus abbaubaren Polymeren als Trägermaterial für Zellen, sodass diese an gezielten Positionen kultiviert werden können um z.B. Gefäße wieder aufzubauen. Auch als Grundgerüst zum

Neuaufbau von Sehnen und Gelenkbänder können elektrogesponnene Fasern eingesetzt werden. Apatithaltige polymere Nanofasern werden wiederum als Knochenersatz erforscht, wobei das Polymergerüst auch hier nach einiger Zeit abgebaut wird.^[54]

Polymere Nanofasern weisen eine sehr große Oberfläche auf, sodass sie ideale Trägermaterialien für Wirkstoffe in der Medizin darstellen. Neben einer Verkapselung ist es möglich, die Wirkstoffe direkt in die Faser einzubetten, was einen stark vereinfachten Herstellungsprozess ermöglicht. Durch die molekulare Struktur des Polymers kann unter anderem auch die Abbaurate des Trägers und somit die Freisetzungsgeschwindigkeit des Wirkstoffes beeinflusst werden. Dennoch erfolgt bei diesen Fasern oftmals eine schlagartige Freisetzung („burst release“). Um diese stärker zu kontrollieren können Kern-Schale-Fasern generiert werden, sodass der Wirkstoff aus dem Kernbereich erst langsam durch die äußere polymere Schale diffundieren muss, sodass eine verzögerte Freisetzung („retarded release“) erzielt wird.^[55]

2.3 Abbaubare Polymere

Ein Vorteil vieler polymerer Materialien und die Grundlage für die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten ist ihre gute Beständigkeit und Langlebigkeit. Dies ist zugleich aber auch ein wesentlicher Nachteil, denn die Menge an polymeren Abfallprodukten ist in den letzten Jahren stetig angewachsen. Durch Winde und Flüsse gelangen diese schließlich in die Weltmeere und bilden bedingt durch die Meeresströmungen große Ansammlungen.^[56,57] Der mikrobielle Abbau solcher Abfälle erfolgt nur sehr langsam. Ein Styroporbecher ist bspw. erst nach 50 Jahren abgebaut, eine Plastikflasche aus Polyethylenterephthalat (PET) sogar erst nach etwa 450 Jahren.^[58] Durch die Wellenbewegung und die Sonneneinstrahlung erfolgte eine langsame Zerkleinerung der Abfälle zu Mikroplastikteilen. Diese können von marinen Lebewesen aufgenommen werden und somit in den Nahrungskreislauf gelangen.^[59] Die Auswirkungen auf die Tierwelt und die Nahrungskette sind noch Gegenstand aktueller Forschungen.^[60,61] Die polymeren Materialien stellen auch eine direkte Gefahr dar. Tiere, welche am und im Meer leben, wie zum Beispiel Fische, Vögel oder auch Seehunde, verfangen sich in alten Fischernetzen, die aus umweltresistenten Materialien gefertigt wurden, und verenden meist qualvoll.^[62] Nicht nur in maritimen Gewässern sind Kunststoffe und insbesondere Plastikreste zu finden. Neue Untersuchungen belegen die Verunreinigung von Süßwassergewässern durch Mikroplastik und die gravierenden Auswirkungen auf das Ökosystem.^[63] Die negativen Aspekte der Langlebigkeit der Polymere erhöhen daher den Bedarf an abbaubaren Alternativen und die wissenschaftlichen Bemühungen.

2.3.1 Beispiele abbaubarer Materialien

Unter den natürlich vorkommenden polymeren Materialien befinden sich einige, die als biologisch abbaubar eingestuft sind. Diese sind auch für industrielle Anwendungen von großem Interesse. Als erstes Beispiel ist dabei Stärke zu nennen. Dieses Polysaccharid besteht aus α -Glucose-Bausteinen, die über die α -Position glykosidisch verbunden sind. Dabei besteht Stärke meist aus 20-30 % linearer Amylose, den Rest bilden unterschiedliche Varianten des verzweigten Amylopektins. Die Strukturen der unterschiedlichen Stärkebausteine sind in Abbildung 2.10 gezeigt. Aufgrund der Tatsache, dass Stärke sehr feuchteempfindlich ist, wird es in reiner Form nur als Füllmaterial eingesetzt. Thermoplastische Stärke/Polymer-Blends sind jedoch stabiler und mechanisch belastbarer. Die Eigenschaften sind mit denen großtechnisch eingesetzter Polymere wie ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer) oder LDPE (Polyethylen mit geringer Dichte) vergleichbar.^[64]

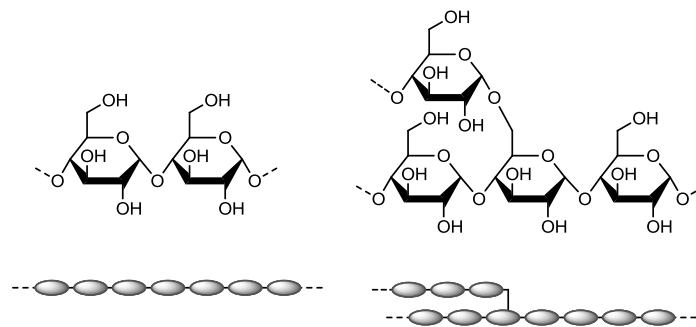


Abbildung 2.10: Struktur von Stärke bestehend aus Amylose (links) und Amylopektin (rechts).

Ein weiteres natürliches Makromolekül ist Cellulose, welches ebenfalls aus Glucoseeinheiten aufgebaut ist. In einem mehrstufigen Prozess kann es unter anderem durch eine Fällungsprozedur chemisch modifiziert und zu Folien verarbeitet werden. Diese werden Zellglas genannt, welches jedoch besser unter dem ehemaligen Handelsnamen Cellophan® bekannt ist. Diese Folien sind gasundurchlässig und werden daher für Verpackungsmaterialien eingesetzt. Die Wasserdurchlässigkeit ist für einige Anwendungen nachteilig. Daher kann eine Beschichtung mit anderen synthetischen Polymeren erfolgen, was jedoch die Abbaubarkeit beeinflussen kann.^[65]

Die am intensivsten untersuchten abbaubaren Polymere finden sich in der Klasse der Polyester. Aufgrund der großen Anzahl an möglichen Monomeren und der relativ einfachen Polymerisationstechniken, wie Polykondensation und Ring-öffnende-Polymerisation, sind unterschiedlichste Polymere herstellbar.^[66,67] Wichtige Vertreter der Polyester sind dabei Poly(α -hydroxyalkanoate), welche aus Glykol- oder Milchsäurebausteinen aufgebaut sind.

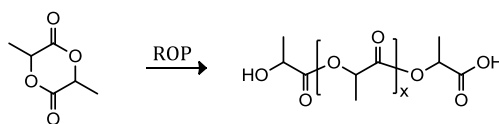


Abbildung 2.11: Synthese von Polylactid: Ringöffnende Polymerisation (ROP) von Lactid.

Ein intensiv erforschtes und genutztes Mitglied dieser Polymerfamilie ist Polylactid (PLA). Die oftmals gebrauchte Bezeichnung Polymilchsäure ist irreführend, da die Säuregruppen im Polymer vollständig gebunden sind. PLA kann durch Fermentation mittels *lactobacillus*-Kulturen oder durch Synthese ausgehend von der dimeren Lactid-Struktur hergestellt werden. Aufgrund des asymmetrischen C-Atoms sind unterschiedliche Strukturen des Polymers möglich. Ausgehend von der natürlichen Isomerstruktur L-Lactid wird PLLA synthetisiert, was semi-kristalline Eigenschaften aufweist. Es ist hart und transparent, mit einem Schmelzpunkt von 170 – 180 °C. Auf synthetischem Weg wird DL-Lactid gewonnen, welches wiederum ein amorphes PDLLA mit geringerer Härte liefert.^[66] Aufgrund der Stabilität können einige Zusammensetzungen von PLA zu Fasern und Filmen sowie Gebrauchsgegenstände wie Becher oder Einweggeschirr verarbeitet werden. Aufgrund der Transparenz ist ein Einsatz als Verpackungsmaterial denkbar, jedoch weisen Folien aus PLA eine relativ große Durchlässigkeit für Gase wie Kohlenstoffdioxid oder Sauerstoff auf.^[68] Die geringe hydrolytische Beständigkeit wird oftmals durch Copolymerisation mit Glykolsäure oder Caprolacton verbessert.^[69]

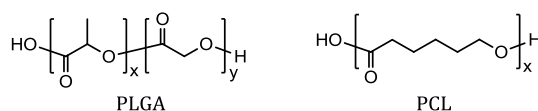


Abbildung 2.12: Struktur von Polylactid-co-glycolid (links) und Poly(ε-caprolacton) (rechts).

Das Copolymer aus Glykol- und Milchsäure, Polylactid-co-glycolid (PLGA), wird aufgrund der guten Stabilität und der hohen Biokompatibilität unter anderem in medizinischen Bereichen als Nahtmaterial oder zur gezielten Wirkstofffreisetzung eingesetzt.^[70,71] Durch das Verhältnis der beiden Monomere können die Eigenschaften des Polymers gezielt gesteuert werden. Dabei werden durch einen hohen Anteil an Glykolsäure kristalline Polyester erzielt, überwiegt der Milchsäureanteil so entstehen semi-kristalline bis amorphe Polymere. Das Verhältnis der beiden Monomere hat auch einen großen Einfluss auf die Abbaubarkeit, da mit zunehmendem Milchsäureanteil die Abbaurrate sinkt.^[66]

Poly(ε-caprolacton) (PCL) ist ebenfalls ein aliphatischer semi-kristalliner Polyester, der durch ring-öffnende Polymerisation von ε-Caprolacton hergestellt wird. Die Abbaurrate ist deutlich langsamer als bei den Milchsäurepolymeren. Je nach Molmasse, Kristallinität und Abbaubedingungen kann die Abbaudauer mehrere Monaten bis zu einige Jahre betragen.^[72] Dies

ermöglicht jedoch andere, langfristige Anwendungsgebiete, wie Implantate mit einer kontinuierlichen Wirkstofffreisetzung über mehrere Monate.^[73]

Es zeigt sich, dass eine große Zahl aliphatischer Polyester als abbaubare Materialien eingesetzt werden kann. Ein wesentlicher Nachteil dieser liegt jedoch in den relativ schlechten mechanischen Eigenschaften. Aromatische Polyester wie z.B. Polyethylenterephthalat (PET) weisen hier bessere Qualitäten auf, sodass sie vielfältig eingesetzt werden. Sie sind allerdings nicht hydrolytisch oder enzymatisch abbaubar. Es ist jedoch möglich, die Abbaubarkeit der aliphatischen Polyester und die gute mechanische Belastbarkeit der aromatischen Polyester durch Copolymerisation zu verbinden. Ein vielfach untersuchtes Copolymer ist dabei Polybutylenadipat-terephthalat (PBAT). Es wird aus einer Mischung von Adipinsäure, Terephthalsäure und 1,4-Butandiol hergestellt und unter anderem von BASF unter den Handelsnamen Ecoflex® verkauft. Dieses biologisch abbaubare Copolymer weist sehr gute thermische und mechanische Stabilitäten auf.^[74]

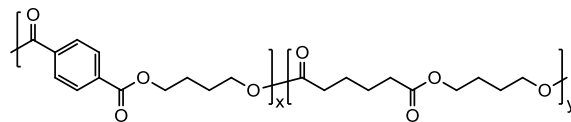


Abbildung 2.13: Struktur von Polybutylenadipat-terephthalat (PBAT).

2.3.2 Abbaumechanismen

Biologischer Abbau von Polymeren erfolgt meist unter Einwirkung von Enzymen oder Mikroorganismen wie Pilzen und Bakterien. Dabei kann der Prozess in zwei Schritte aufgeteilt werden. Als erstes kommt es zu einer Fragmentation der Polymere in kurzkettigere Moleküle. Dies erfolgt meist durch oxidative oder hydrolytische Prozesse. Der zweite Schritt ist dann die Aufnahme der Polymerfragmente durch Mikroorganismen.^[66]

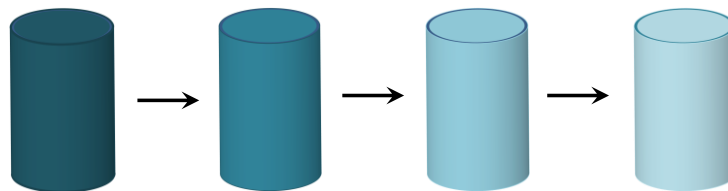
Die Fragmentation der langen Polymerketten ist dabei von vielen Faktoren abhängig. Neben den Polymerparametern wie Molmasse, Kristallinität und Hydrophobie stellt die Aktivität des abbauenden Mikroorganismus einen entscheidenden Faktor dar. Diese ist wiederum stark temperaturabhängig. Auch der pH-Wert des Mediums, in dem der Abbau erfolgen soll, ist sehr wichtig. Daher werden oftmals gepufferte Systeme verwendet. Ein weiterer Faktor stellt Sauerstoff dar. Bei Anwesenheit von Sauerstoff wird von aerobem Abbau gesprochen, wobei Kohlenstoffdioxid als Abbauprodukt entsteht. Fehlt der Sauerstoff, handelt es sich um anaeroben Abbau und Methan entsteht als Nebenprodukt.^[75]

Aerober Abbau: $\text{Polymer} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Biomasse} + \text{Abfallprodukte}$

Anaerober Abbau: $\text{Polymer} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Biomasse} + \text{Abfallprodukte}$

Der prinzipielle Ablauf des Abbaus eines polymeren Materials kann dabei auf zweierlei Wege erfolgen, wie in Abbildung 2.14 schematisch dargestellt. Bei einer Bulk-Erosion baut das Polymer im gesamten Volumen gleichzeitig ab. Dabei ist die Abbaurate von der Materialmenge abhängig und nimmt daher mit zunehmendem Fortschritt des Abbaus ab. Die Oberflächen-erosion hingegen baut das Material allmählich von der Oberfläche her ab. Daher ist die Abbaurate proportional zur Größe der Oberfläche. Welches Abbau-Prinzip vorliegt, ist vom Polymer und dem Prozess abhängig. Oftmals wird die Bulk-Erosion für Anwendungen bevorzugt. Beispiele finden sich in der Anwendung in Verpackungen. Hier ist die flächige Beständigkeit über die Gebrauchsdauer wichtig, im Anschluss kann der Abbau zum vollständigen Auflösen des Materials führen. Andere Anwendungen wie z.B. die Wirkstoff-freisetzung (engl. 'drug delivery') ist eine oberflächliche Erosion gewünscht. Durch den kontinuierlichen Abbau wird der Wirkstoff gleichmäßig über einen Zeitraum abgegeben. Gleichzeitig wird verbleibender Wirkstoff im polymeren Material vor vorzeitiger Zersetzung durch eindringende Medien geschützt.^[76]

Bulk-Erosion



Oberflächen-Erosion

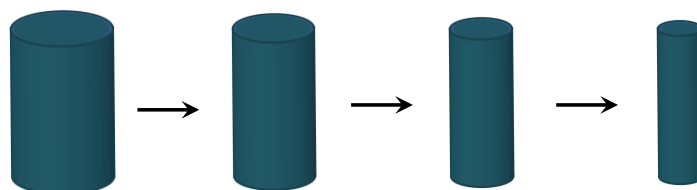


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung von Bulk-Erosion (gleichmäßiger Abbau der gesamten Masse) und Oberflächen-Erosion (Abbau von außen nach innen).

2.4 Adhäsive Polymere

Adhäsive Materialien werden seit langer Zeit eingesetzt um Gegenstände flächig miteinander zu verbinden. Bereits 3.000 v. Chr. wurden erste Klebstoffe aus Tierhäuten hergestellt und beim Bau von Waffen verwendet, in der altägyptischen Geschichte wurden Klebstoffe beim Bau der Pharaonengräber eingesetzt und die griechische Mythologie von 2.000 v. Chr. über Ikarus handelt von Flügeln, welche mit Wachs gefertigt wurden.^[77] Die weiteren Entwicklungen auf dem Gebiet der Klebtechnik erfolgten nur sehr langsam, sodass die Materialien, sich bis ins Mittelalter hinein kaum veränderten. Grundlegende Fortschritte wurden dann im 19. Jahrhundert erzielt, sodass auch Anwendungen im medizinischen Bereich auftraten. Erste Patente bezüglich adhäsiver Materialien stammen aus dem Jahr 1845 von William H. Shecut und Horace H. Day, die Rechte für den deutschen Markt sicherte sich Paul C. Beiersdorf 1882.^[77] Die industrielle Produktion von Klebebändern startete in den 1920ern durch das amerikanische Unternehmen 3M (Minnesota Mining and Manufacturing company). In den Folgejahren produzierte 3M den ersten transparenten Klebefilm basierend auf Cellophan, mittlerweile umfassen die Anwendungen für Klebstoffe Bereiche wie die Fixierung von Babywindeln oder Verklebungen im Flugzeugbau.^[78]

2.4.1 Prinzip des Klebens und Einteilung der Klebstoffe

Das Prinzip einer Klebung beruht auf der Verbindung zweier oder mehrere Füge Teile über eine Klebeschicht. Der schematische Aufbau und die wesentlichen Begriffe im Zusammenhang mit einer Klebung sind in Abbildung 2.15 gezeigt. Dabei stellt eine gute Benetzung der Oberfläche ein wichtiges und grundlegendes Kriterium für eine dauerhafte Klebung dar. Durch die flächige Klebefläche werden auftretende Kräfte gut übertragen. Das Auftreten von Spannung, wie sie unter anderem bei Verschraubungen auftreten, wird daher minimiert.^[79] Die Füge Teile werden aufgrund zweier physikalischer Kräfte zusammengehalten, der Adhäsion und der Kohäsion. Adhäsion verursacht mittels intermolekularer Kräfte die Bindung des Klebers an der Oberfläche des zu klebenden Materials. Daneben bewirken im Inneren der Klebung Kohäsionskräfte das Zusammenhalten der Klebeschicht. Das Gleichgewicht dieser beiden Kräfte bestimmt die eigentliche Stärke und Klebekraft des Klebstoffes.^[80]

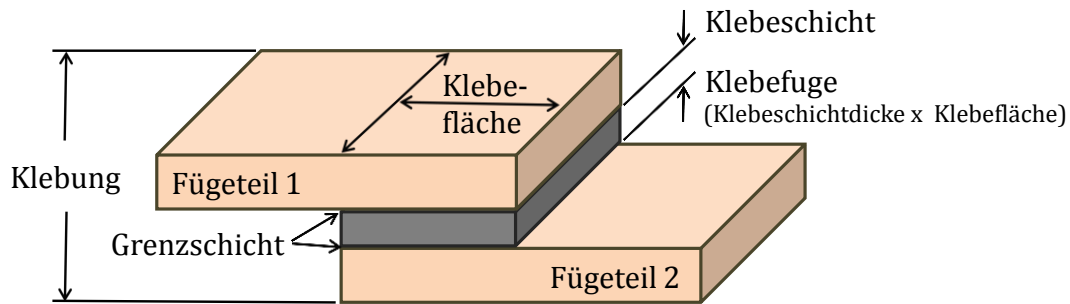


Abbildung 2.15: Aufbau einer überlappenden Klebung, Abbildung basierend auf Referenz [79].

In der Regel werden Klebstoffe nach ihrer Abbindungsweise unterschieden, das bedeutet nach der Art der Aushärtung der Klebeschicht. Eine mögliche Einteilung unterscheidet dabei:

- chemisch-abbindende Klebstoffe und
- physikalisch-abbindende Klebstoffe

Chemisch-abbindende Klebstoffe werden auch Reaktionsklebstoffe genannt. Meist handelt es sich um flüssige reaktive Monomere, welche auf die Fügeteile aufgebracht werden. Nach dem Zusammenfügen der Fügeteile kommt es zur Polymerisation innerhalb der Klebeschicht, sodass im Anschluss eine feste Klebung vorliegt. Der zeitliche Vorgang der Reaktion wird als Aushärten oder auch Abbinden bezeichnet. Die wichtigste Gruppe der Reaktionsklebstoffe stellen Epoxidklebstoffe dar. Vorwiegend handelt es sich dabei um Zwei-Komponenten-Kleber, wobei die Reaktion, welche zum Aushärten der Klebeschicht führt, durch das Beimengen der zweiten Komponente, meist als Härter bezeichnet, gestartet wird. Eine weitere wichtige Kategorie der Reaktionsklebstoffe stellen Cyanoacrylatverbindungen dar. Aufgrund der sehr schnellen Aushärtung werden sie auch als Sekundenklebstoffe bezeichnet. Die Reaktion wird dabei durch Luftfeuchtigkeit und geringe Mengen alkalischen Bestandteilen auf der Oberfläche gestartet, sodass die Cyanoacrylate sofort beim Auftragen der Klebeschicht zu polymerisieren beginnen.^[79,81]

Bei physikalisch-abbindenden Klebstoffen liegt bereits ein auspolymerisiertes Material in fester Form vor. Zum Aufbringen der Klebeschicht wird dagegen in den meisten Fällen eine flüssige Form benötigt. Dies kann durch Verwendung von organischen Lösungsmitteln oder auch wässrigen Dispersionen erfolgen. Bei beiden Fällen muss eine ausreichende Trocknungszeit beachtet werden, bis die flüchtigen Bestandteile entfernt sind und sich die Klebeschicht verfestigt hat. Thermoplastische Klebstoffe können auch in geschmolzener Form aufgebracht werden. Dabei wird das Material der Schmelzklebstoffe auf Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur erhitzt und auf die Fügestelle aufgebracht. Die Schmelze erkaltet innerhalb der Klebefuge. Im Hausgebrauch haben sich Schmelzklebepistolen wie in Abbildung 2.16 gezeigt beliebt gemacht, wobei der Klebstoff in Form eines festen Stabes in eine Heizzone gedrückt wird,

in der er aufschmilzt. Nach dem Austritt aus einer Düse am Kopf der Pistole wird er auf die Klebestelle aufgebracht und sorgt im erkalteten Zustand für die Klebung. Bei den physikalisch-bindenden Klebstoffe erfolgt lediglich ein Verdampfen des Lösungsmittels oder des Wassers beziehungsweise ein Abkühlen der Schmelzklebstoffe, ein stofflicher Wandel liegt im Gegensatz zu den chemisch-abbindenden Klebstoffen nicht vor.

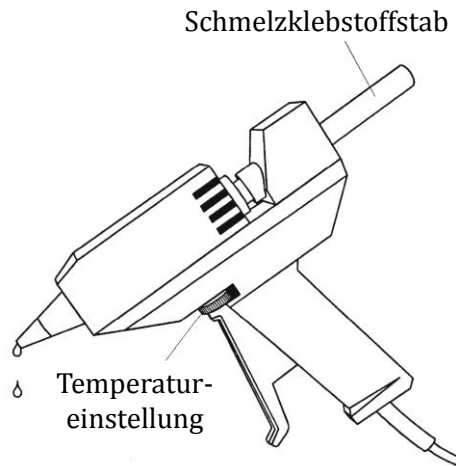


Abbildung 2.16: Handpistole zum Auftrag von Schmelzklebstoffen, Abbildung basierend auf Referenz [79].

Ohne Zusatz von Lösungs- oder Dispergierungsmitteln kommen Haftklebstoffe zum Einsatz. Hier weist das Material bereits bei Raumtemperatur eine Klebrigkeit auf (z.B. Harze), sodass die Klebung durch Zusammenpressen der beiden Füge-teile erfolgen kann. Da dieses Druckaufbringen ein rein physikalischer Vorgang ist, werden auch die Haftklebstoffe zu den physikalisch-abbindenden Klebstoffen gezählt. Beispiele für auf Trägermaterial aufgebrachte Haftklebstoffe sind Klebestreifen.^[79]

2.4.2 Klebstoff-Anwendungen im medizinischen Bereich

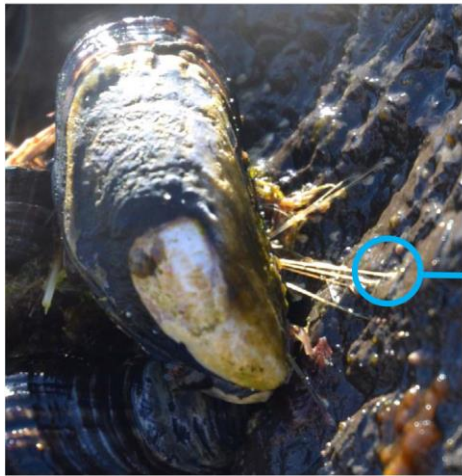
Die Kombination adhäsiver Eigenschaften mit biologischer Abbaubarkeit ermöglicht vielfältige Anwendungen. Hierbei treten neben hohen Qualitätsansprüchen an die Haftung auch Forderungen nach einer guten Biokompatibilität und kontrollierter Abbaubarkeit auf. Der Einsatz von abbaubaren Klebstoffen ist für viele Anwendungen patentrechtlich dokumentiert.^[82-85]

Anwendungsbereiche adhäsiver Materialien finden sich auch in der Medizin. Gebräuchliche Fixationsmöglichkeiten von Knochenmaterialien sind Platten, Schrauben und Drähte, oftmals aus Metall oder Kunststoff gefertigt. Alternativen stellen daher Klebstoffe dar. Hierbei tritt häufig eine wesentlich geringere Gewebetraumatisierung auf, da der Klebstoff mit einer

minimal-invasiven Technik appliziert werden kann um Knochenfragmente zu fixieren. Ein weiterer Vorteil ist die gleichmäßigere Spannungsübertragung im Vergleich zu den punktuell verbindenden Schrauben. Klebstoffe ermöglichen die Integration kleinerer Knochenfragmente und zudem ein Ausgleichen von Unebenheiten an den Schnitt- beziehungsweise Bruchstellen.^[86]

Untersucht werden für den Einsatz als Knochenkleber unter anderem Derivate von Methacrylaten.^[80] Durch Copolymerisation mit Milchsäure und unterschiedlichen Alkoholkomponenten kann eine stark verzweigte Polymerstruktur erzeugt werden, welche aufgrund der Esterbindungen wieder aufgebrochen werden kann, sodass die biologische Abbaubarkeit gegeben ist. Abhängig von der Zusammensetzung erfolgt der Abbau kontrolliert über mehrere Wochen, sodass die Funktion der Fixation von Knochengewebe bis zum Ausheilen der Bruchstelle gegeben ist. Die Abbauprodukte, meist in Form der Monomere, werden über den Zitrat-Zyklus zu Wasser und Kohlendioxid umgesetzt oder über die Nieren ausgeschieden.^[86]

Eine weitere Klasse biologisch abbaubarer Klebstoffe weist Dihydroxyphenylalanin-Gruppen (DOPA) auf. Diese Aminosäure weist eine katecholische Alkoholfunktion auf, welche auch aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen und Vernetzungsreaktionen eine innere Festigkeit hervorbringt. Dieses Funktionsprinzip ist der Natur nachempfunden. Meeresmuscheln binden über einen komplexen Mechanismus an Steine und Felsen, wobei die mehrschichtige Verbindung neben einer Vielzahl stabilisierender Bestandteile auch DOPA-Gruppen für die flexible aber widerstandsfähige Anhaftung aufweist. Der innere Aufbau eines DOPA-Bereiches innerhalb der Anbindung an Oberflächen ist in Abbildung 2.17 dargestellt.^[87] Diese Anbindung übersteht den Wind- und Brandungskräften und fixiert die Muschel sicher. Unterschiedlichste Forschungsansätze beschäftigen sich mit den Einsatzmöglichkeiten von auf DOPA-Gruppen aufbauenden Klebstoffen. Aufgrund der guten Biokompatibilität und Abbaubarkeit sind dabei verschiedene Anwendungen in der Medizin möglich.^[88]



Aktuelle Forschungsarbeiten untersuchen die Kombination von abbaubaren Polymeren und der Verarbeitung via Lösungsblaspinnen (engl. solution blow spinning) als medizinische Klebstoffe. Diese Verfahren verbinden die Methoden Schmelzblasen (engl. melt blowing) und Elektrosinnen (siehe Kapitel 2.2) miteinander. Dazu werden Mischungen aus PLGA und PEG zu dünnen Fasern versponnen. Bei Kontakt zum menschlichen Gewebe erwärmen sich die Materialien auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes, sodass die Fasern zu einem Film zusammenschmelzen. Bei Körpertemperatur weist das Material so die gewünschten adhäsiven Eigenschaften auf. Die Klebekraft ist dabei mit dem häufig bei medizinischen Anwendungen eingesetzten Fibrin-haltigen Klebstoffen vergleichbar.^[89]

3 Zielsetzung und Konzept

Aufgrund der steigenden Zahlen Esca-infizierter Weinreben werden neue Methoden gesucht die weitere Ausbreitung dieser Erkrankung zu verhindern. Ziel dieser Forschungsarbeiten ist die Entwicklung eines Wundverschlusses für Schnittflächen, welche durch den Rebschnitt hervorgerufen werden. Diese Wunden in der äußeren Hülle der Weinpflanze sind die Haupteindringmöglichkeit für Esca-auslösende Pilzsporen. Durch einen feinen atmungsaktiven Wundverschluss soll das Eindringen verhindert werden. Zeitgleich sollen das Abfließen von austretendem Rebsaft und das Trocknen der Schnittfläche ermöglicht sein um ein Faulen des Holzes zu verhindern. Dies ermöglicht eine vollständige Wundheilung und somit den Aufbau eines dauerhaften Schutzes gegen die Sporen.

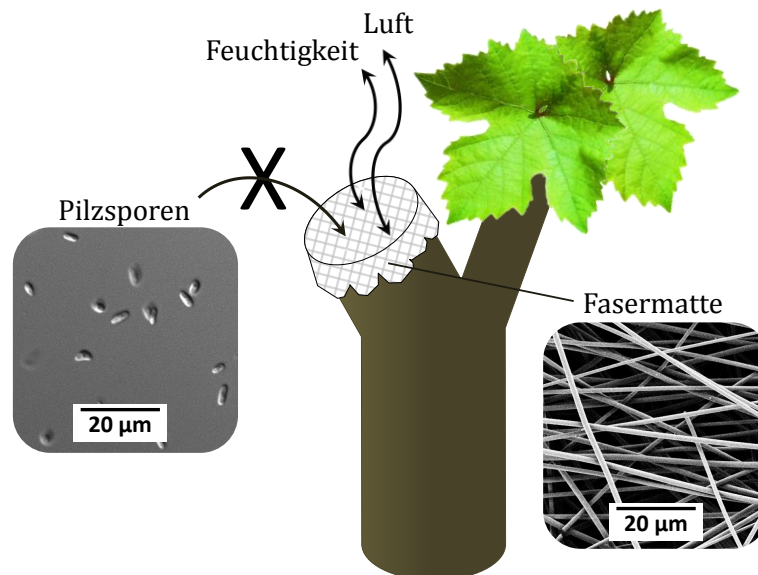


Abbildung 3.1. Konzept des elektrogesponnenen Wundverschlusses auf einer Schnittfläche einer Weinrebe (schematische Darstellung).

Dieser Wundverschluss soll aus elektrogesponnenen Fasern bestehen. Durch die Fasern im Mikro- oder Nanometerbereich soll eine mechanische Filtrationsbarriere gegen die Sporen aufgebaut werden. Gleichzeitig sind elektrogesponnene Fasermatten aufgrund der feinen Poren durchlässig für Luft und Feuchtigkeit, d.h. sie sind atmungsaktiv, ein wichtiger Aspekt für die Wundheilung. Das verwendete Material soll ein biologisch abbaubares Polymer sein. Die spätere Anwendung könnte direkt im Weinberg an den beschnittenen Reben erfolgen, wie in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Durch die Abbaubarkeit kann auf ein separates Einsammeln der Wundauflagen nach dem Abheilen der Pflanze verzichtet werden. Die Auflage soll nach gegebener Zeit durch Materialermüdung und/oder Witterungseinflüsse von der Wunde abfallen und sich vollständig zersetzen. Wünschenswerte weitere Eigenschaften des Materials für die

Anwendung sind Dehnbarkeit und Flexibilität um bestmöglichen Kontakt zur rauen Oberfläche der Schnittfläche herstellen zu können. Zudem muss eine Verarbeitbarkeit zu elektrogesponnenen Fasern sichergestellt sein. Angesichts der ökologischen Aspekte ist die Verwendung organischer Lösungsmittel zu vermeiden, wünschenswert wäre daher eine Verarbeitung aus wässrigen Systemen.

Da ein solches Polymersystem mit den gewünschten Eigenschaften bislang nicht beschrieben ist, ist die Entwicklung eines neuen maßgeschneiderten Polymers für die Anwendung als elektrogesponnenes Wundverschlussmaterial ein wesentlicher Teil dieser Forschungsarbeiten. In einem stufenweise aufgebauten Design sollen die verschiedenen Eigenschaften in das Konzept aufgenommen und das Polymer so bestmöglich an die Anforderungen angepasst werden. Eine schematische Darstellung dieses Prozesses ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Die Entwicklung wird dabei auf aliphatische Polyester aufgebaut. Im Gegensatz zu den aromatischen Derivaten sind die aliphatischen Polyester als biologisch abbaubar eingestuft, eine große Zahl unterschiedlichster Strukturen findet sich bereits in Anwendungen wieder.^[68-70] Durch den zusätzlichen Einbau von Seitenketten soll die Kristallinität der Polymers gestört werden, sodass die Spröde reduziert und ein weiches, dehnbares Material hergestellt wird.^[90] Als weiterer Schritt ist eine Vernetzung des Polymers zu ermöglichen, wodurch Elastizität generiert werden soll. Die Vernetzung soll gezielt z.B. durch UV-Licht gesteuert werden können. Um die spätere Verarbeitung zu elektrogesponnenen Fasern ohne den Einsatz organischer Lösungsmittel zu ermöglichen soll eine Dispergierbarkeit in Wasser erzielt werden. Dazu ist eine Blockstruktur mit hydrophilem Block aufzubauen.^[40]

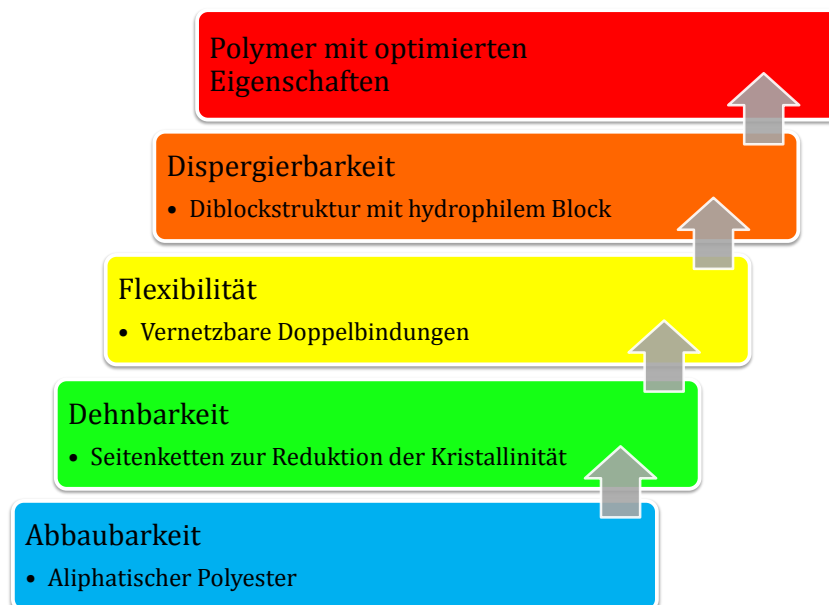


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Stufen-Konzeptes zur Entwicklung eines neuen Polymers mit den für die Anwendung als Wundverschluss optimierten Eigenschaften.

Mit Hilfe des so stufenweise aufgebauten und an die Anwendung angepassten Polymers sollen elektrogesponnene Fasermatten hergestellt werden und als Wundverschlussmaterial getestet werden. Besonders die Barrierefunktion gegen die Esca-auslösenden Pilzsporen ist zu untersuchen und zu optimieren.

4 Ergebnisse und Diskussion

Ein wesentlicher Bestandteil der Arbeiten dieser Dissertation war die Entwicklung und Synthese neuer abbaubarer Polymere mit anwendungsspezifischen Eigenschaften, wie Abbaubarkeit, Dehnbarkeit beziehungsweise Weichheit, Elastizität und Dispergierbarkeit in Wasser. Die Eigenschaften dieser Polymere sollten durch die Zusammenstellung geeigneter Monomere gezielt gesteuert und angepasst werden. Als Strukturklasse für die Synthesearbeiten wurden aliphatische Polyester gewählt, da bereits viele Varianten als abbaubar beschrieben sind.

Aus den entwickelten Polymeren mit optimierten Eigenschaften sollten dann elektrogesponnene Fasermatten hergestellt werden und deren Barrierefunktion gegen Esca-Sporen getestet werden. Ziel war es, die Anwendungsmöglichkeit der Fasermatten als Wundverschlussmaterial im Weinbau zu überprüfen.

4.1 Polyester mit aliphatischen Seitenketten und reduzierter Kristallinität

Aliphatische Polyester, wie sie in Kapitel 2.3.1 beschrieben sind, weisen meist relativ spröde mechanische Eigenschaften auf. Dies ist für einen Einsatz als Wundverschlussmaterial auf rauen Oberflächen hinderlich, da hier ein möglichst enger Kontakt zwischen Material und Wunde für die effektive Abdeckung gewünscht ist. Die Spröde eines polymeren Materials ist unter anderem mit dem Kristallisationsgrad verknüpft. Daher sollte im ersten Schritt der Modifikation die kontrollierte Reduzierung der Kristallinität erfolgen. Durch den Einbau von Seitenketten sollte die Kristallisation der Polymerketten verhindert werden. Ziel war es die mechanischen Eigenschaften so zu verändern, dass ein weicherer und dehnbarer Material entsteht.

Zur Herstellung der aliphatischen Polyester wurden Polykondensationsreaktionen von Diolen mit Disäuren durchgeführt. Als grundlegende Monomere wurden dabei die linearen Bausteine Adipinsäure und 1,5-Pentandiol eingesetzt. Für die Einführung der Seitenketten wurde zusätzlich 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol als verzweigtes Monomer gewählt. Dies weist durch zwei Seitenketten am zentralen Kohlenstoffatom eine relativ unflexible sterische Anordnung auf, was einen großen Einfluss auf die Tendenz zur Kristallisation haben sollte. Durch gezielte Variation der Monomerzusammensetzung sollten thermische und mechanische Eigenschaften kontrolliert und an die mögliche spätere Anwendung angepasst werden.

Die Ergebnisse der durchgeführten Synthesen, die erzielten Eigenschaften, sowie die Untersuchung der enzymatischen Abbaubarkeit der neu entwickelten Polyester sind im Folgenden zusammengestellt.

4.1.1 Synthese von Polyestern mit Butyl- und Ethyl-Seitenketten

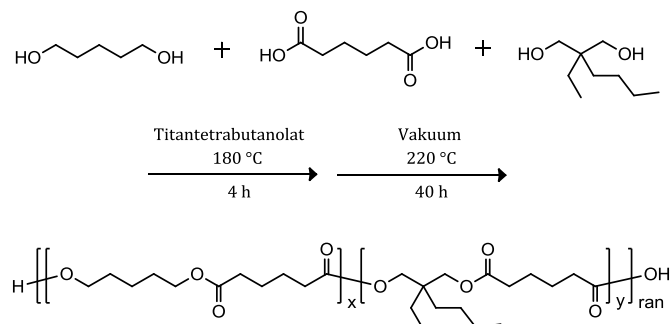


Abbildung 4.1: Reaktionsschemata zur Polykondensation von 1,5-Pentandiol, Adipinsäure und 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol. Abhängig vom eingesetzten Verhältnis 1,5-Pentandiol zu 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol variiert die Zusammensetzung von x und y .

Ausgehend von den drei bifunktionellen Monomeren 1,5-Pentandiol, Adipinsäure und 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol wurden Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt. Dabei wurde das Verhältnis der beiden Diole in der Reaktionsmischung variiert und somit Polyester mit unterschiedlichem Seitenketten-Anteil synthetisiert. Experimentell erfolgte die Polykondensation in einer zweistufigen Reaktion. Zunächst wurde bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ für 4 h vorpolymerisiert. Dabei wurde der Großteil des entstehenden Wassers abdestilliert. Die gebildeten Oligomere wurden anschließend bei $220\text{ }^\circ\text{C}$ für weitere 40 h polymerisiert. Hierbei wurde die Reaktionsmischung unter Vakuum gesetzt, wodurch weiteres Wasser der Mischung entzogen wurde, was zu einem Voranschreiten der Polykondensation führte. Das Anlegen des Vakuums durfte dabei nicht zu früh erfolgen um die Zusammensetzung der Mischung möglichst nicht zu verändern, da die Monomere und auch niedermolekulare Oligomere im Vakuum teilweise flüchtig sind.

Trotz der Vorpolymerisationsdauer von 4 h traten bei der eigentlichen Polymerisation unter Vakuum und bei den hohen Reaktionstemperaturen von über $200\text{ }^\circ\text{C}$ Destillations- beziehungsweise Sublimationsvorgänge auf, sodass geringe Mengen Monomer und auch kurzkettige Oligomere der Reaktionsmischung entzogen wurden und geringe Ausbeuteverluste auftraten. Die Details der durchgeführten Synthesen sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Der auf Stoffmengen bezogene Anteil an Monomer mit Seitenketten wurde zwischen 0 und 50 % gewählt. Aufgrund der Reaktionsführung und der strukturellen Ähnlichkeit der Monomere wird

von statistischen Copolymeren ausgegangen. Die Zusammensetzung der isolierten Polymere konnte durch ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Dazu wurden die Integrale der Methylengruppen der Diole verwendet (in Abbildung 4.2 markiert mit a und f). Es zeigte sich bis auf kleine Abweichungen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Zusammensetzung der Reaktionsmischung nach Einwaage (siehe Tabelle 4.1). Die Verluste durch die Destillations- und Sublimationsvorgänge hatten demnach keinen wesentlichen Einfluss auf die Polymerisation und die finale Zusammensetzung. Zusätzliche ^{13}C -NMR-Spektren der Polymere sind im Anhang dargestellt (Abbildung 9.1).

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Polymerisation von 1,5-Pentandiol, Adipinsäure und 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol: Zusammensetzung der Reaktionsmischung und des isolierten Polymers (via ^1H -NMR).

Polymerprobe	Zusammensetzung		Seitenketten-Anteil / %	Isolierte Ausbeute / %
	der Mischung	des Polymers		
ButEt_00	1/1/0	1/1/0	0	85
ButEt_025	1/0,975/0,025	1/0,974/0,026	2,5	93
ButEt_05	1/0,95/0,05	1/0,95/0,05	5	90
ButEt_075	1/0,925/0,075	1/0,927/0,073	7,5	91
ButEt_10	1/0,9/0,1	1/0,91/0,09	10	95
ButEt_15	1/0,85/0,15	1/0,86/0,14	15	90
ButEt_20	1/0,8/0,2	1/0,8/0,2	20	95
ButEt_25	1/0,75/0,25	1/0,76/0,24	25	88
ButEt_50	1/0,5/0,5	1/0,5/0,5	50	81

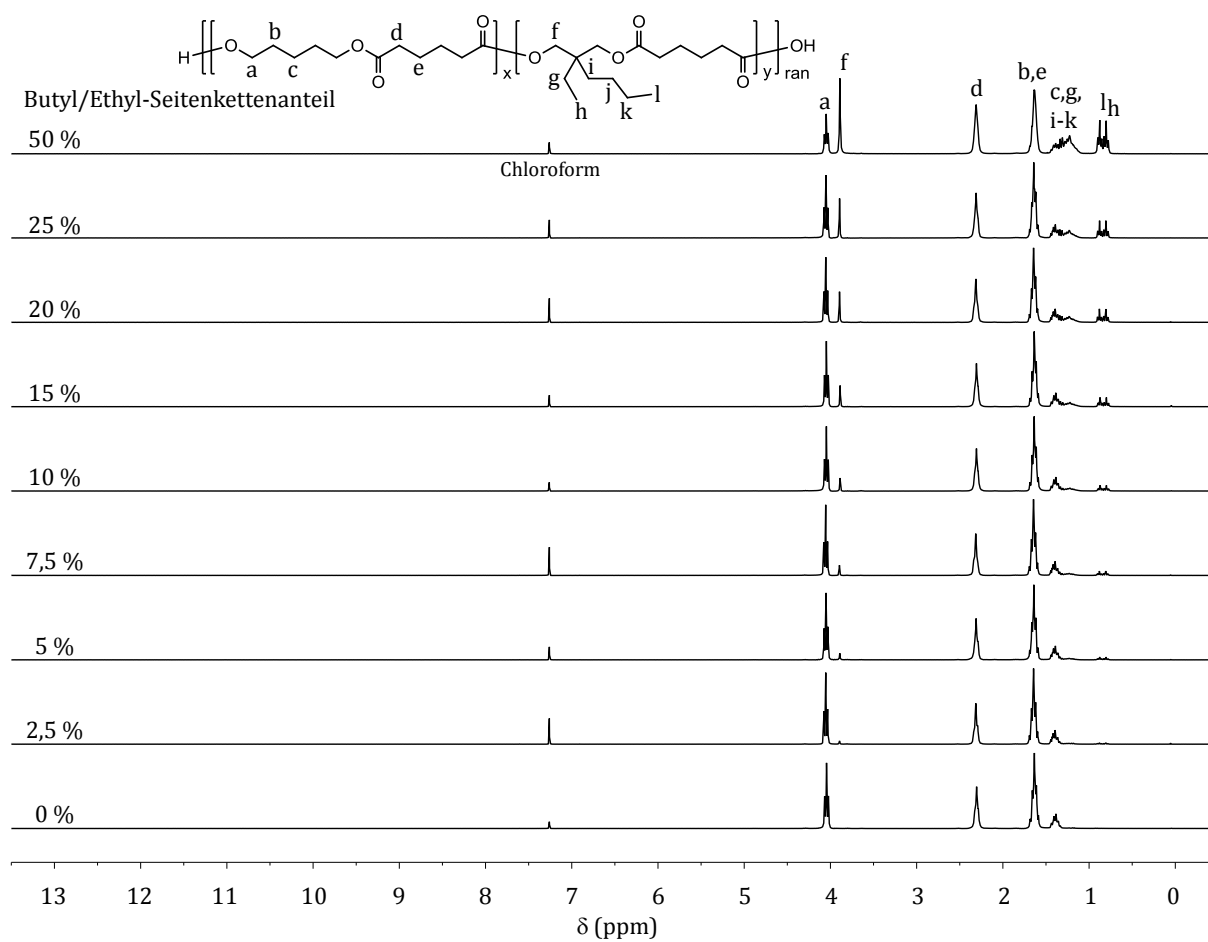


Abbildung 4.2: ^1H -NMR-Spektren der Copolymere aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure und 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol mit unterschiedlichen Anteilen an Butyl/Ethyl-Seitenketten (Lösungsmittel: CDCl_3 , 300 MHz).

Zur weiteren Charakterisierung der Polymere wurden GPC-Analysen durchgeführt. Wie in Abbildung 4.3 gezeigt, wurden monomodale Molmassenverteilungen für alle synthetisierten Copolymere detektiert. Auf Basis einer Polystyrol-Kalibrierung wurden die relativen molaren Massen ermittelt. Diese variieren für die unterschiedlichen Zusammensetzungen nur geringfügig. Zudem weisen alle Molmassenverteilungen eine für Polykondensationsreaktionen relativ geringe Dispersität auf. Dies lässt den Rückschluss zu, dass die Polykondensation mit den bifunktionellen Monomeren unter den gewählten Bedingungen kontrolliert durchführbar war. Die ermittelten Molmassen und Dispersitäten sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

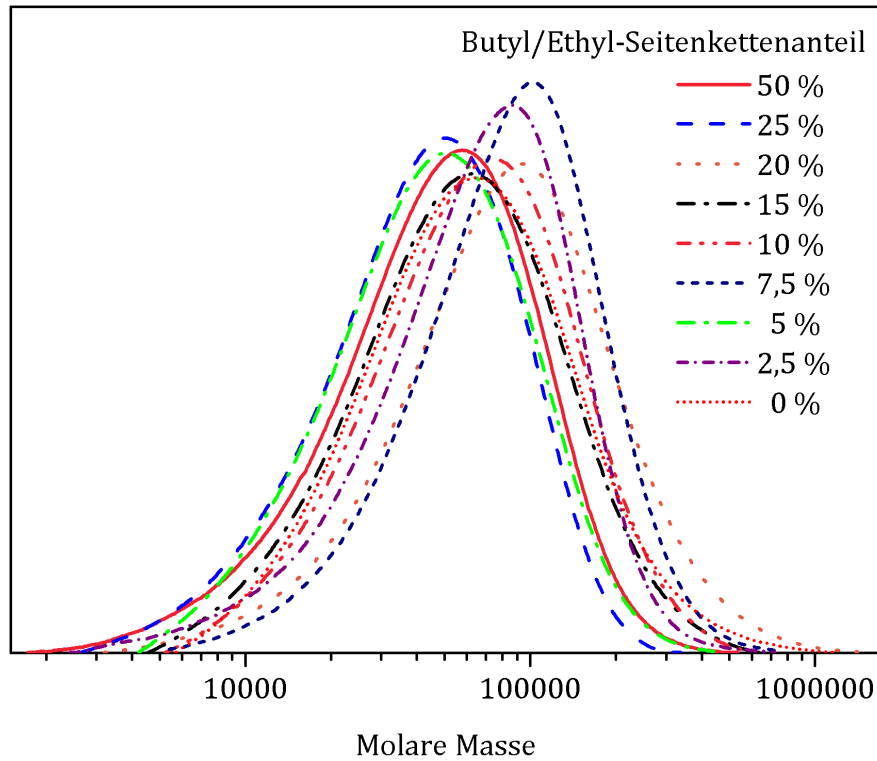


Abbildung 4.3: Monomodale Molmassenverteilungen der Copolymere aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure und 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol mit unterschiedlichen Anteilen an Butyl/Ethyl-Seitenketten, Chloroform-GPC-Ergebnisse mit PS-Kalibrierung.

Tabelle 4.2: GPC-Ergebnisse der Polymere mit aliphatischen Seitenketten: relative Molmassen und Dispersität aus Chloroform-GPC-Analyse mit PS-Kalibrierung.

Polymerprobe	M_n	$\bar{D}_M (M_w/M_n)$
ButEt_00	43.000	1,99
ButEt_025	41.800	1,96
ButEt_05	31.900	1,82
ButEt_075	59.200	1,77
ButEt_10	44.400	1,87
ButEt_15	39.200	1,95
ButEt_20	53.600	2,17
ButEt_25	28.500	1,85
ButEt_50	30.400	2,00

4.1.2 Eigenschaften der Polyester mit Butyl- und Ethyl-Seitenketten

Via Polykondensation konnten Copolymere mit unterschiedlicher Zusammensetzung synthetisiert werden. Durch den Einbau der aliphatischen Seitenketten sollte die Kristallinität dabei schrittweise reduziert werden. Um diese Theorie zu untersuchen wurden die hergestellten Polymere zunächst thermisch via DSC-Analysen charakterisiert. Die thermische Vorgeschichte der Polymere (Lagerungstemperatur und -dauer) hat einen Einfluss auf die charakteristischen Punkte der DSC-Analyse. Um diesen zu eliminieren wurde ein Temperaturprogramm gewählt, bei dem die Probe zunächst einmal komplett aufgeschmolzen und dann kontrolliert abgekühlt wurde. Zur Auswertung wurden dann die zweiten Aufheizkurven verwendet. Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 4.4 zusammengestellt. Für alle Copolymere wurde ein Glasübergang bei etwa -55 °C detektiert. Im weiteren Kurvenverlauf waren für die Polymere mit 0 bis 15 % Butyl/Ethyl-Seitenketten Schmelzprozesse erkennbar. Diese Polymere liegen bei Raumtemperatur als Feststoffe vor, Polymere mit höherem Anteil an Seitenketten (20 - 50 %) sind dagegen von einer wachsartigen bis zähflüssigen Konsistenz und weisen demnach keinen Schmelzpunkt auf.

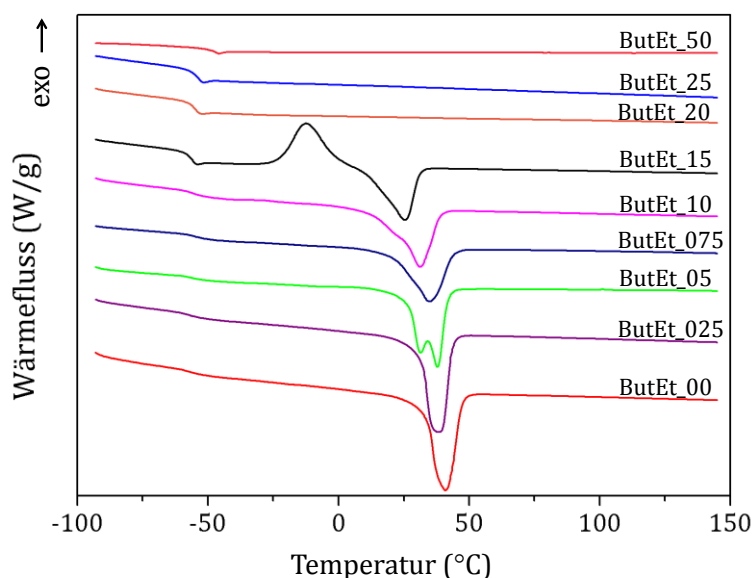


Abbildung 4.4: DSC-Kurven der Copolymere aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure und 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol mit unterschiedlichen Anteilen an Butyl/Ethyl-Seitenketten. Dargestellt sind jeweils die zweiten Aufheizkurven bei 20 °C/min . Neben dem Glasübergang bei etwa -55 °C treten bei Polymeren mit kristallinem Anteil Schmelzpeaks auf.

Aus den Kurven der festen Polymere wurden die Onset-Werte als Anfangstemperatur der Schmelzprozesse ermittelt. Die Schmelztemperaturen nahmen dabei mit zunehmendem Seitenkettenanteil ab. Die gleiche Tendenz zeigte sich auch für die spezifischen Schmelzenthalpien, welche aus den Integralen der Schmelzsignale und der jeweiligen Probeneinwaage berechnet wurden. Beide Tendenzen sind in Abbildung 4.5 zusammengestellt. Dies bestätigt das

aufgestellte Konzept, bei dem die Kristallinität mit zunehmendem Seitenkettenanteil schrittweise abnimmt.

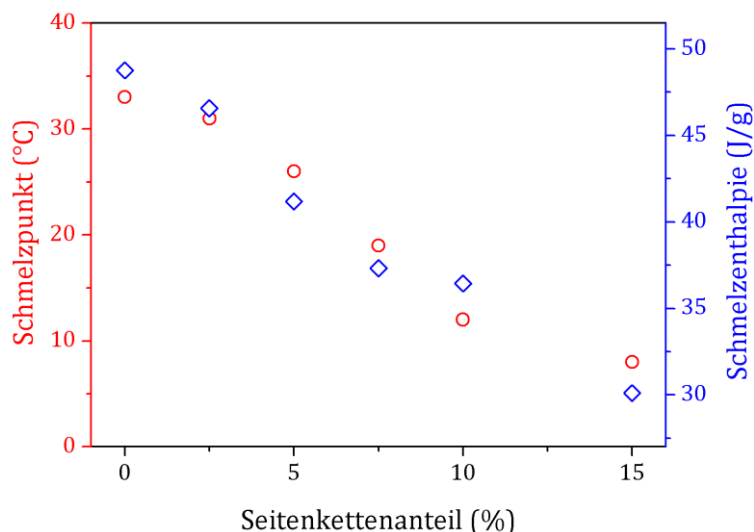


Abbildung 4.5: Auswertung der DSC-Kurven der Copolymere aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure und 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol mit unterschiedlichen Anteilen an Butyl/Ethyl-Seitenketten hinsichtlich des Schmelzpunktes als auch der Schmelzenthalpie. Beides wird aufgrund des Seitenkettenanteils schrittweise reduziert.

Die Kristallinität der Polymere konnte auch durch Weitwinkel-Röntgenbeugung (engl. wide-angle X-ray diffraction (WAXD)) quantifiziert werden. In dieser Analysenmethode ergeben kristalline Bereiche scharfe Reflexe, während amorphe Substanzen ein breites Signal aufweisen. Zur Bestimmung wurde daher das Verhältnis aus den Integralen der intensiven kristallinen Reflexe und dem Integral des gesamten Diffraktogramms inklusive dem amorphen Untergrund betrachtet. Aufgrund des rauschenden Untergrundes wurden kleinere Reflexe dabei nicht erfasst. Als Beispiel für die Integration ist das Diffraktogramm des Polymers ohne Seitenketten (EtBu_00) in Abbildung 4.6 gezeigt.

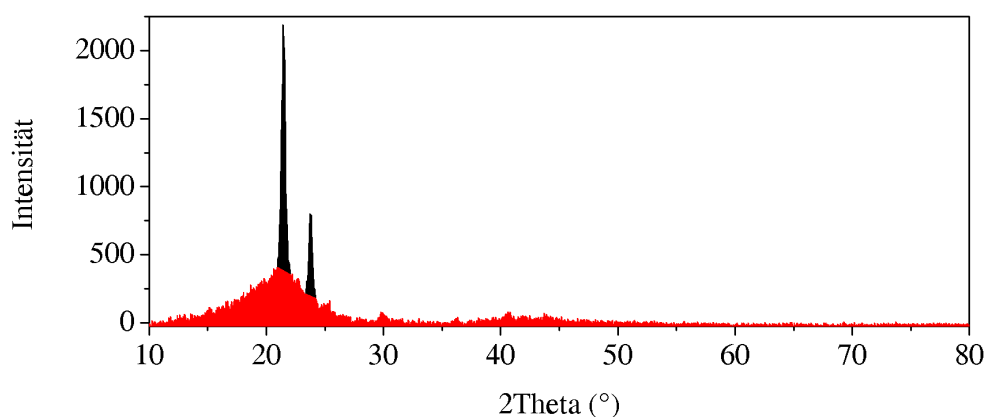


Abbildung 4.6: Röntgendiffraktogramm des Polymers ohne Seitenketten (ButEt_00) mit eingefärbten Bereichen für kristalline Reflexe (schwarz) und amorphem Untergrund (rot).

Für die ermittelte Kristallinität zeigte sich, analog zu den Ergebnissen der DSC-Auswertung, eine abnehmende Tendenz mit zunehmendem Seitenkettenanteil, wie in Abbildung 4.7 dargestellt.

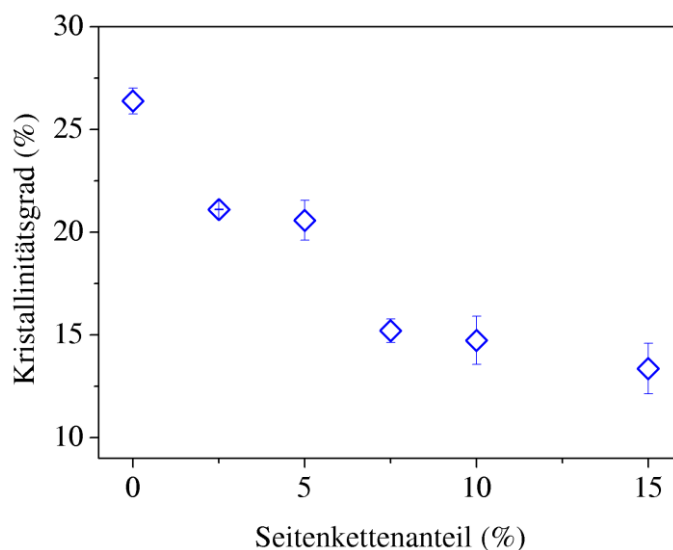


Abbildung 4.7: Auswertung der WAXD-Kurven der Copolymere aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure und 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol mit unterschiedlichen Anteilen an Butyl/Ethyl-Seitenketten: Erkennbar zeigt sich eine abnehmende Kristallinität mit zunehmendem Anteil an Seitenketten.

Die direkten Auswirkungen der Seitenkette auf die mechanischen Eigenschaften der Copolymere wurden via Zugversuch analysiert. Dies war aufgrund der bei Raumtemperatur geringen Formstabilität bei den Polymeren mit mehr als 15 % Seitenketten nicht möglich. Für die übrigen Polymere wurden Filme hergestellt und daraus die genormte Probengeometrie des Schulterstabes für die Zug-Dehn-Messung gestanzt. In Abbildung 4.8 sind die gemessenen Spannungs-Dehnungsdiagramme der hergestellten Copolymere bis einschließlich 15 % Seitenkettenanteil gezeigt. Erkennbar ist die maximale Dehnung, bei der der Probekörper gerissen ist. Im vergrößerten Ausschnitt ist zudem die Anfangssteigung der Kurven erkennbar, welche zur Ermittlung der Elastizitätsmodule (E-Module) verwendet wird.

Es zeigte sich eine zunehmende maximale Dehnbarkeit mit steigendem Seitenkettenanteil für die Polymere bis 10 %. Durch einen Anteil von 15 % Butyl/Ethyl-Seitenketten ist dieses Polymer bereits sehr weich, sodass es die geringste maximale Dehnung aufwies.

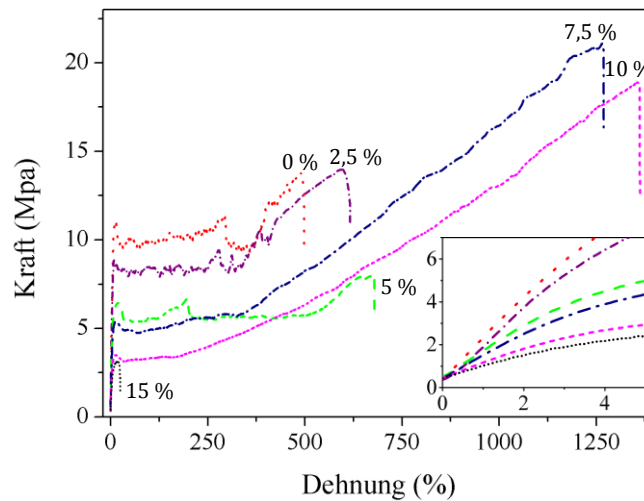


Abbildung 4.8: Exemplarische Spannungs-Dehnungsdiagramme der Copolymere aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure und 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol mit unterschiedlichen Anteilen an Butyl/Ethyl-Seitenketten: mit zunehmendem Anteil sinkt die Steigung der Hookschen Geraden im Anfangsbereich der Kurven.

Aus der Steigung der Hook'schen Geraden zu Beginn des Zugversuches bei ca. 2 % Dehnung wurden die Elastizitätsmodule der Polymere ermittelt. Dabei zeigte sich ebenfalls eine abnehmende Tendenz bei zunehmendem Anteil an Seitenketten (Abbildung 4.9).

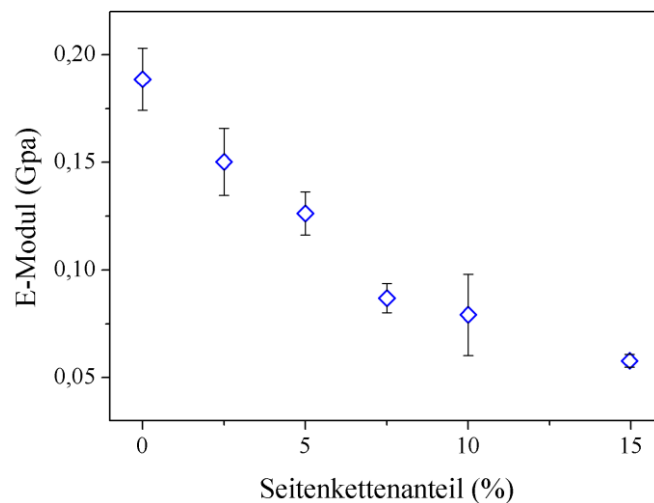


Abbildung 4.9: Ermittelte Elastizitätsmodule aus den Zug-Dehnungskurven der Copolymere mit unterschiedlichen Anteilen an Butyl/Ethyl-Seitenketten: mit zunehmendem Anteil sinkt das E-Modul.

Die Zunahme der maximalen Dehnung und die Abnahme des E-Moduls lassen den Schluss zu, dass durch den Einbau der Seitenketten zunehmend weichere Materialien hergestellt wurden.

4.1.3 Enzymatischer Abbau der Polyestern mit Butyl- und Ethyl-Seitenketten

Aufgrund der später geplanten Anwendung im Weinbau muss die Abbaubarkeit der hergestellten Polymere gewährleistet sein. Aliphatische Polyester gelten als abbaubar. Der Einbau der Seitenketten könnte dies jedoch beeinträchtigt haben. Daher wurde die Abbaubarkeit unter kontrollierten enzymatischen Bedingungen untersucht. Als Testkriterium wurde die gravimetrische Änderung der Probenmasse in enzymhaltiger Umgebung gewählt.

Dazu wurden Polymerfilme mit Hilfe einer Heißpresse hergestellt. Um einen Einfluss des Herstellungsprozesses auszuschließen wurden alle Filme anschließend bei Raumtemperatur für 14 Tage gelagert. Aufgrund der geringen Formstabilität konnten die Polymere mit höherem Seitenkettenanteil (20 – 50 %) nicht analysiert werden. Der Abbau der anderen Polymere wurde in gepufferter Lösung bei pH 9 und bei konstanter Temperatur von 20 °C durchgeführt, um eine gleichbleibende Enzymaktivität zu gewährleisten. Nach unterschiedlichen Zeitintervallen wurden die Filme aus der enzymhaltigen Umgebung entfernt, vorsichtig mit Wasser gewaschen und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Als Kriterium für den Abbauprozess wird die Masse der Filme verwendet. Weitere Details der Abbauuntersuchungen sind in Kapitel 8.1 aufgeführt.

Das Abbauverhalten der untersuchten Polymere ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Der Vergleich der Restmasse zur Startmasse zeigt eine Abnahme mit der Verweildauer in der enzymhaltigen Lösung. Dabei bauten alle Polymere mit Seitenkette nahezu gleich schnell zu wasserlöslichen Bestandteilen ab, leichte Abweichungen sind dabei prozessbedingt und im Rahmen der Messgenauigkeit. Der Polyester ohne Seitenketten hingegen zeigte die geringste Abbaurate. Zum Vergleich wurde kommerziell erhältliches Polycaprolacton (PCL) ebenfalls analysiert. Dieser Polyester wird für vielfältige Anwendungen eingesetzt. Der Abbau von PCL unter enzymatischen Bedingungen ist bereits beschrieben, daher soll das Material als Vergleichssubstanz dienen.^[73] PCL baute unter den gewählten Bedingungen bei pH 9 innerhalb von etwa drei Tagen ab, jedoch etwas langsamer als die synthetischen Polymere mit Seitenketten, welche bereits nach zwei Tagen nahezu vollständig abgebaut waren.

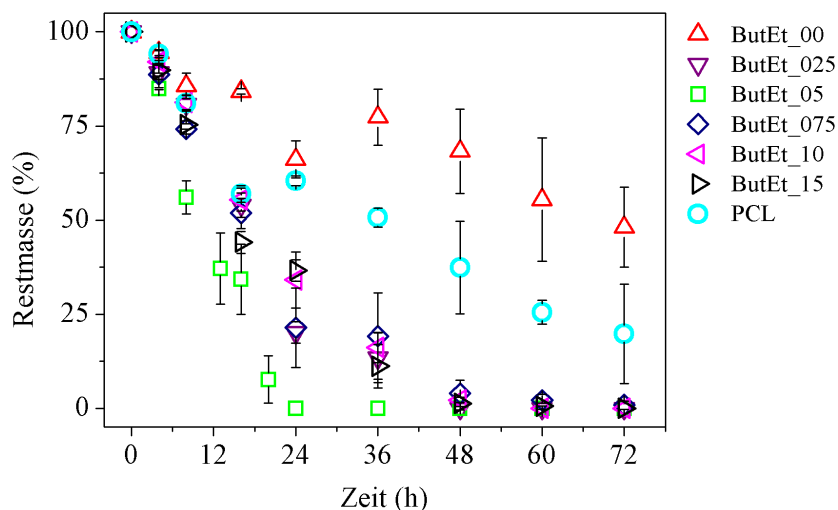


Abbildung 4.10: Enzymatischer Abbau der hergestellten Polymere mit aliphatischer Seitenkette: Restmasse der Polymerfilme in enzymatischer Umgebung bei pH 9 und 20 °C.

Unter den basischen Versuchsbedingungen ist eine hydrolytische Spaltung der Esterbindungen möglich, was die Ergebnisse des enzymatischen Abbautes verfälschen würde. Dies wurde durch einen Referenzexperiment mit Polymerfilme in reinem Puffer bei pH 9 und 20 °C überprüft. In Abbildung 4.11 ist die Änderung der Restmasse über den untersuchten Zeitraum von 72 h dargestellt. Es zeigte sich keine Veränderung in der Masse der Filme, nach drei Tagen war nahezu 100 % der Startmassen noch vorhanden. Leichte Schwankungen werden dabei unter anderem durch anhaftende Restmengen von Puffersalzen verursacht.

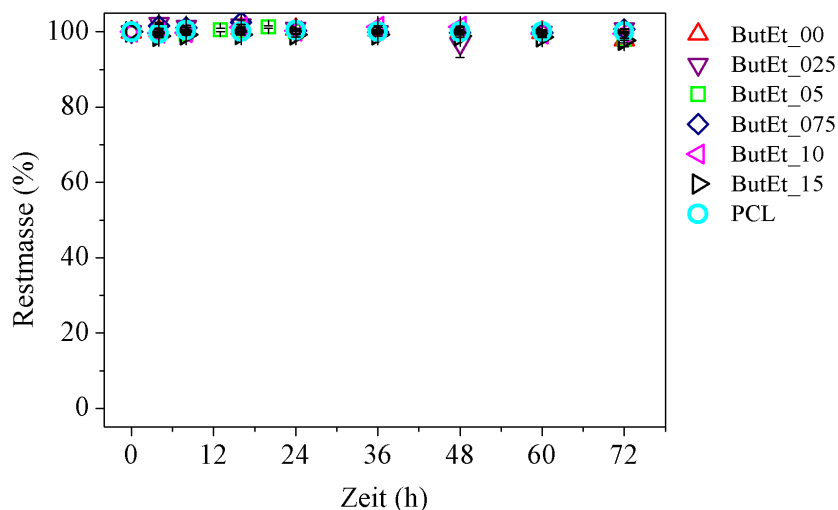


Abbildung 4.11: Untersuchung des hydrolytischen Abbaus der hergestellten Polymere mit aliphatischer Seitenkette: Restmasse der Polymerfilme bei pH 9 und 20 °C ohne Enzymeinwirkung.

Von einigen Filmen wurde vor dem Abbau und nach jeweils 16 h in enzymatischer Lösung beziehungsweise in reinem Puffer rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht, um die Auswirkungen des Enzyms auf die Oberflächenbeschaffenheit zu analysieren.

Tabelle 4.3: REM-Aufnahmen der Polymerfilme vor dem Abbautest und nach 16 h in enzymatischer Lösung bzw. in reinem Puffer. Verwendet aus Referenz [91] mit Genehmigung.

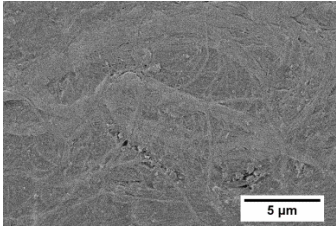
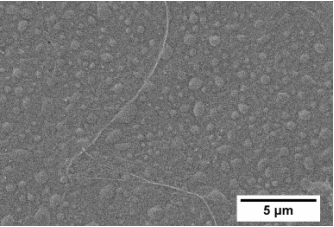
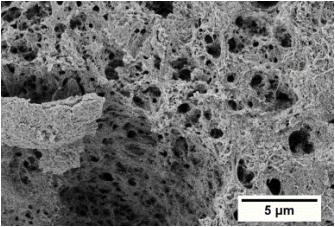
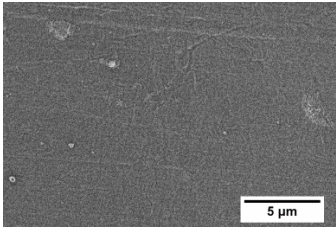
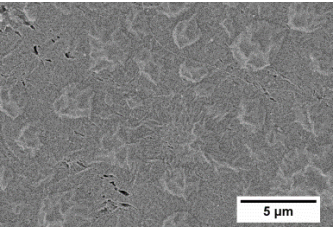
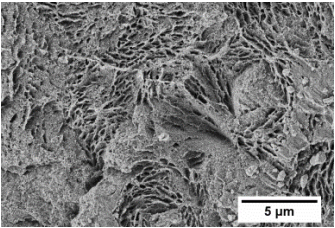
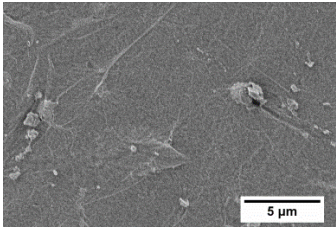
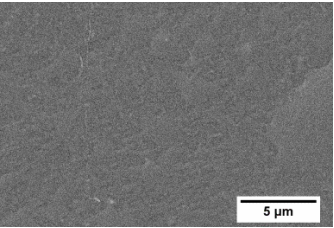
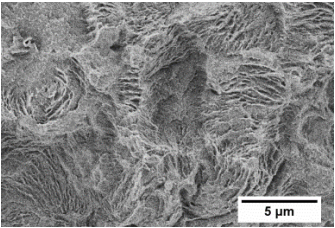
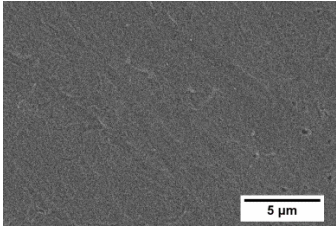
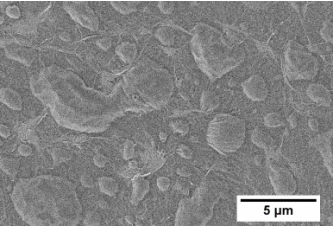
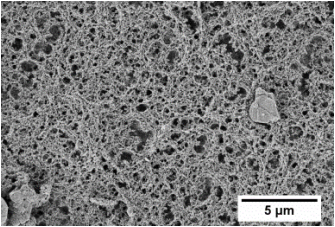
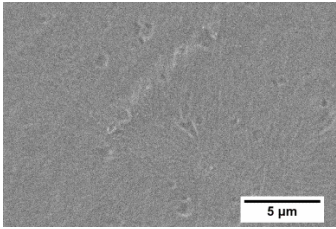
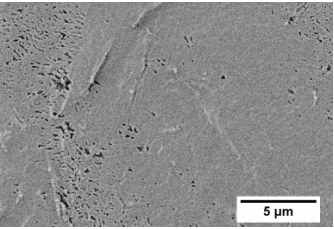
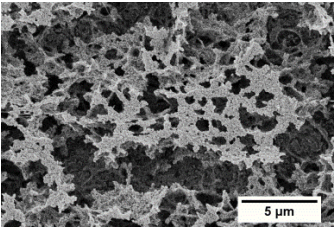
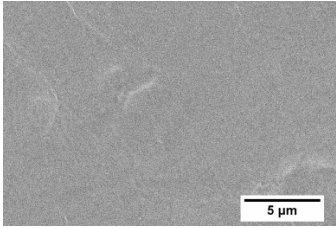
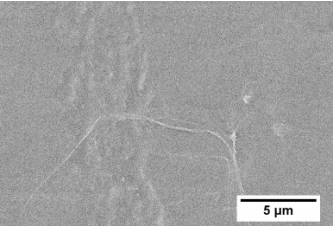
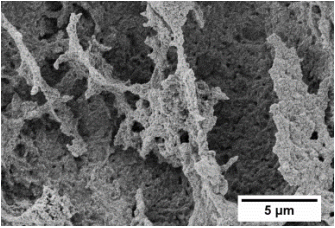
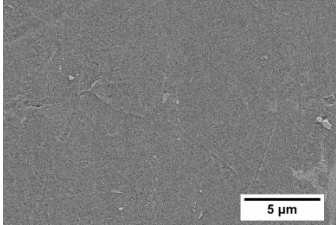
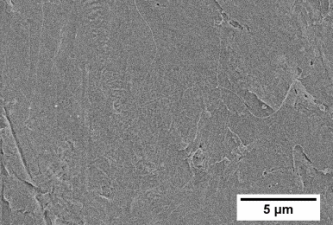
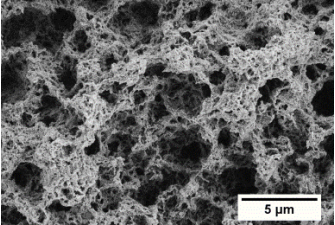
Probe	unbehandelter Film	nach 16 h in Pufferlösung	nach 16 h in enzymatischer Lösung
ButEt_00			
ButEt_025			
ButEt_05			
ButEt_075			
ButEt_10			
ButEt_15			
PCL			

Tabelle 4.3 stellt die Aufnahmen für die unterschiedlichen Copolymere zusammen. Während alle Filme vor der Behandlung eine ebene Oberfläche aufwiesen, zeigten sich nach 16 h in enzymhaltiger Lösung deutliche Veränderungen. Es waren nun tiefe Einkerbungen und Krater in den Oberflächen zu erkennen. Die Struktur variierte dabei leicht für die unterschiedlichen Zusammensetzungen. Es wird jedoch deutlich, dass das Enzym die Polymerfilme von der Oberfläche aus angegriffen hat. Daher wird von einer Oberflächenerosion ausgegangen, wie schematisch in Abbildung 2.14 dargestellt.

4.1.4 Fazit

Durch die geeignete Auswahl der Monomere konnten gezielt Polymere hergestellt werden, die mit zunehmendem Anteil an Seitenketten variable thermische wie auch mechanische Eigenschaften zeigten. Durch Ermittlung der spezifischen Schmelzenthalpie und durch Röntgenbeugung konnte gezeigt werden, dass die Kristallinität kontinuierlich mit steigendem Seitenkettenanteil abnimmt. Dies resultiert in einer Verringerung der Spröde des Materials, was dem Konzept entspricht, weiche und anschmiegsame Polymere zu entwickeln. Dadurch kann in einer späteren Anwendung ein guter Kontakt zu rauen Oberflächen, wie z.B. Weinreben, erzielt werden. Die Möglichkeit zur Anwendung der hergestellten Polymere wird durch die enzymatische Abbaubarkeit erweitert.

4.2 Polyester mit adhäsiven Eigenschaften

Aufbauend auf den Ergebnissen der Synthese von Polyestern mit reduzierter Kristallinität wurde als nächster Entwicklungsschritt die Einführung von vernetzbaren Bausteinen durchgeführt. In der Regel können Polymerketten mit freien reaktiven Doppelbindungen durch Vernetzungsreaktionen miteinander verbunden werden, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk mit elastischen Eigenschaften entstehen kann. Zudem sollte eine Blockstruktur generiert werden. Durch die Verknüpfung des bislang hydrophoben Polymers mit einem hydrophilen Block kann eine tensidähnliche Struktur generiert werden. Dies ermöglicht für eine spätere Verarbeitung die Herstellung von stabilen Dispersionen ohne die Verwendung organischer Lösungsmittel.

4.2.1 Synthese von Polyestern mit reduzierter Kristallinität, Vernetzbarkeit und Dispergierbarkeit

Zum Aufbau einer vernetzten Polymerstruktur genügen bereits wenige Vernetzungspunkte, die die einzelnen Polymerketten miteinander verbinden. Für die gewählte Polymersynthese sollte die Vernetzung über Doppelbindungen in der Polymerkette erfolgen. Dafür wurde ein Anteil von etwa 1 % gewählt. Um eine Vernetzungsmöglichkeit in das Polymer einzubauen, musste ein weiteres Monomer gefunden werden, sodass stabile Doppelbindungen in die Polymerstruktur integriert werden. Dieses Monomer sollte bifunktionell sein um in die bisherige Monomermischung aus Adipinsäure, 1,5-Pentandiol und 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol aufgenommen werden zu können. Maleinsäure, als einfache Kombination aus *cis*-ständiger Doppelbindung und zwei Carboxylfunktionen, zeigte sich dabei in Testversuchen als instabil unter den harschen thermischen Bedingungen. Es kam bereits bei der Polymerherstellung zu Vernetzungsreaktionen, sodass ein unlösliches Polymer entstand, welches nicht weiter verarbeitet werden konnte. Die strukturisomere Fumarsäure mit *trans*-ständiger Doppelbindung zeigte hingegen eine größere Stabilität bei den Reaktionsbedingungen und wurde daher als weiteres Monomer in die Reaktionsmischung aufgenommen. Die Strukturen der neu erprobten Monomeren sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Für die Konstruktion einer Blockstruktur mit hydrophilem Bereich wurde Methoxypolyethylenglykol (MPEG) mit einem Molgewicht von 5.000 g/mol eingesetzt. Aufgrund der Monofunktionalität dieses Makromonomers wurde es als Kettenende eingebaut.

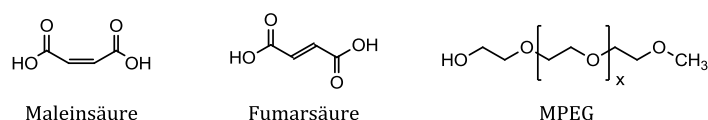


Abbildung 4.12: Strukturen der getesteten Disäuren mit Doppelbindung, Maleinsäure und Fumarsäure, sowie des Makromonomers MPEG.

Die Reaktionsmischung bestand daher nun aus insgesamt fünf Monomeren. Durch die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten zweier Dirole und zweier Disäuren entstand eine komplexe Copolymerstruktur, an deren Ende das monofunktionale MPEG angebaut war. Abbildung 4.13 ordnet die Monomeren den Funktionalitäten Abbaubarkeit, Dehnbarkeit, Flexibilität und Dispergierbarkeit zu.

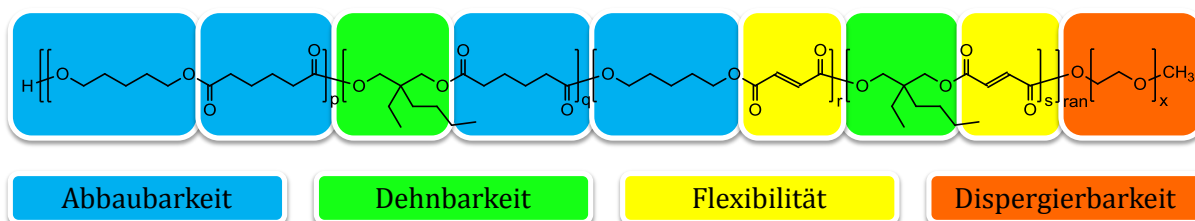


Abbildung 4.13: Struktur des entwickelten Copolymers und Funktionalität der fünf Monomere.

Das Reaktionsschema ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Reaktion verlief wie alle durchgeführten Polykondensationen in einem zweistufigen Reaktionsprozess und unter Titantetrabutanolat-Katalyse. Teilweise traten bereits während der Polymerisation Vernetzungsreaktionen auf, was zu unlöslichen Produkten führte. Dies kann durch geringste Mengen an freien Radikalen in der Reaktionsmischung verursacht werden. Um diese abzufangen und eine vorzeitige Vernetzung zu verhindern, wurden geringen Mengen Butylhydroxytoluol (BHT) zugesetzt. Um eine gute Durchmischung der mit zunehmender Polymerisation viskoser werdenden Schmelze zu gewährleisten, wurde der bisher verwendete Magnetührer durch einen vakuumstabilen KPG-Rührer ersetzt. Dieser kann konstruktionsbedingt nur bis etwa 200 °C eingesetzt werden, daher wurde die Polymerisationstemperatur im zweiten Reaktionsschritt angepasst.

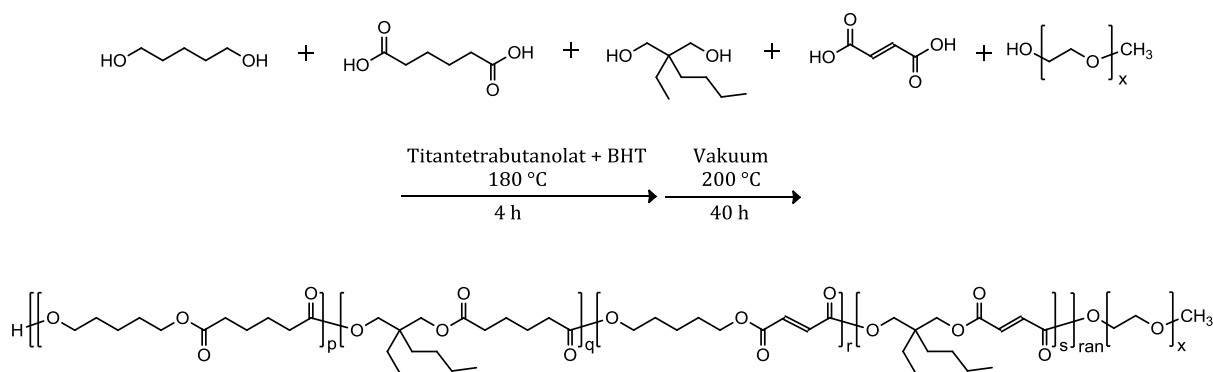


Abbildung 4.14: Reaktionsschema zur Polykondensation von 1,5-Pentandiol, Adipinsäure, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, Fumarsäure und MPEG. Abhängig von den eingesetzten Verhältnissen der Diole beziehungsweise der Disäuren variieren die Indizes p, q, r und s.

Während der Aufarbeitung des synthetisierten Polymers zeigte sich eine adhäsive Eigenschaft. Das Polymer klebte an allen Oberflächen, mit denen es in Kontakt kam, wie z.B. Glas oder Metall, und ließ sich nur durch den Einsatz von Lösungsmitteln entfernen. Diese adhäsive Funktion stellte einen interessanten Nebenaspekt dar und wurde daher weiter charakterisiert. Um den Ursprung der Eigenschaften und die Auswirkung der Blockstruktur auf die Adhäsionskräfte zu untersuchen wurde zusätzlich gemäß des Reaktionsschemas in Abbildung 4.15 ein Polymer ohne den hydrophilen MPEG-Block synthetisiert.

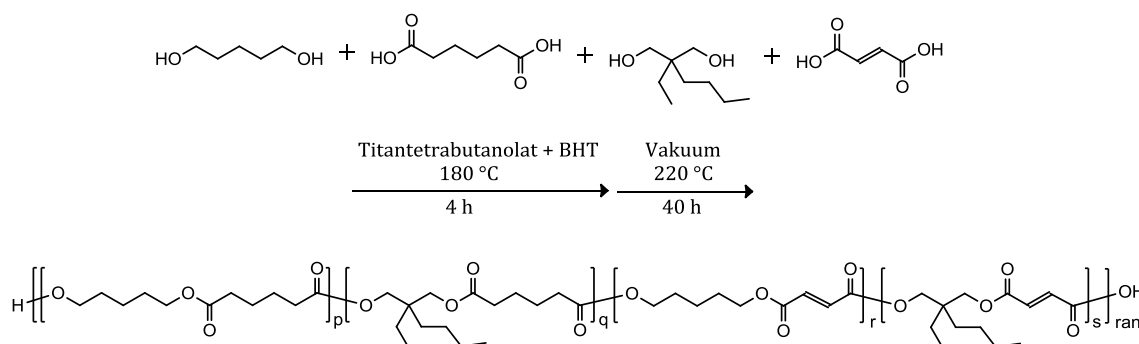


Abbildung 4.15: Reaktionsschema zur Polykondensation von 1,5-Pentandiol, Adipinsäure, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol und Fumarsäure: abhängig von den eingesetzten Verhältnissen der Diole beziehungsweise der Disäuren variieren die Indizes p, q, r und s.

Durch die in Kapitel 4.1 beschriebenen Erfahrungen hinsichtlich des Einflusses aliphatischer Seitenketten auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften der synthetisierten Polyester wurden die Seitenkettenanteile nun gezielt ausgewählt. Mit Blick auf die gewünschte Anwendung sollte ein weiches, dehnbares Polymer synthetisiert werden. Daher sollte ein möglichst hoher Anteil an Seitenketten in das Polymer eingebaut werden, um die Kristallinität zu reduzieren, was wiederum einen guten Kontakt des Polymers auf rauen Oberflächen ermöglichen sollte. Zusätzlich darf der Anteil jedoch nicht zu hoch sein, da die Seitenketten zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes führten. Das zu entwickelnde Polymer sollte bei Raumtemperatur ein festes Material sein. Das Blockcopolymer zeigte bei einem Seitenketten-Anteil von 25 % eine feste Konsistenz. Die Kettenverlängerung durch das MPEG reduzierte die Auswirkungen der Seitenketten etwas, zudem wurde der Anteil Seitenketten nur auf den reinen Polyesterbereich ohne MPEG bezogen. Das Copolymer ohne MPEG und mit 25 % Seitenketten hingegen war flüssig und nicht geeignet. Daher wurde für die weitere Betrachtung ein Copolymer ohne MPEG und mit 20 % Seitenketten synthetisiert. Die genauen Zusammensetzungen der beiden Copolyester sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Die angegebenen Anteile und Verhältnisse wurden wie im Folgenden beschrieben mittels ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelt.

Tabelle 4.4: Zusammensetzung der Reaktionsmischung der Copolymere aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, Fumarsäure und MPEG, sowie Anteile und Verhältnisse der Monomere nach ^1H -NMR-Spektroskopie.

	Copolymer 1	Blockcopolymer 2
1,5-Pentandiol	9,017 g (86,6 mmol)	16,315 g (136,3 mmol)
Adipinsäure	15,609 g (106,8 mmol)	30,203 g (206,7 mmol)
2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol	3,468 g (21,6 mmol)	8,364 g (52,2 mmol)
Fumarsäure	0,159 g (1,4 mmol)	0,256 g (2,2 mmol)
MPEG ₅₀₀₀	-	9,237 g
Seitenketten-Anteil	20,0 %	25,0 %
Anteil an Doppelbindung	1,3 %	1,1 %
Verhältnis Polyester:MPEG	-	2:1
Isolierte Ausbeute	88 %	96 %

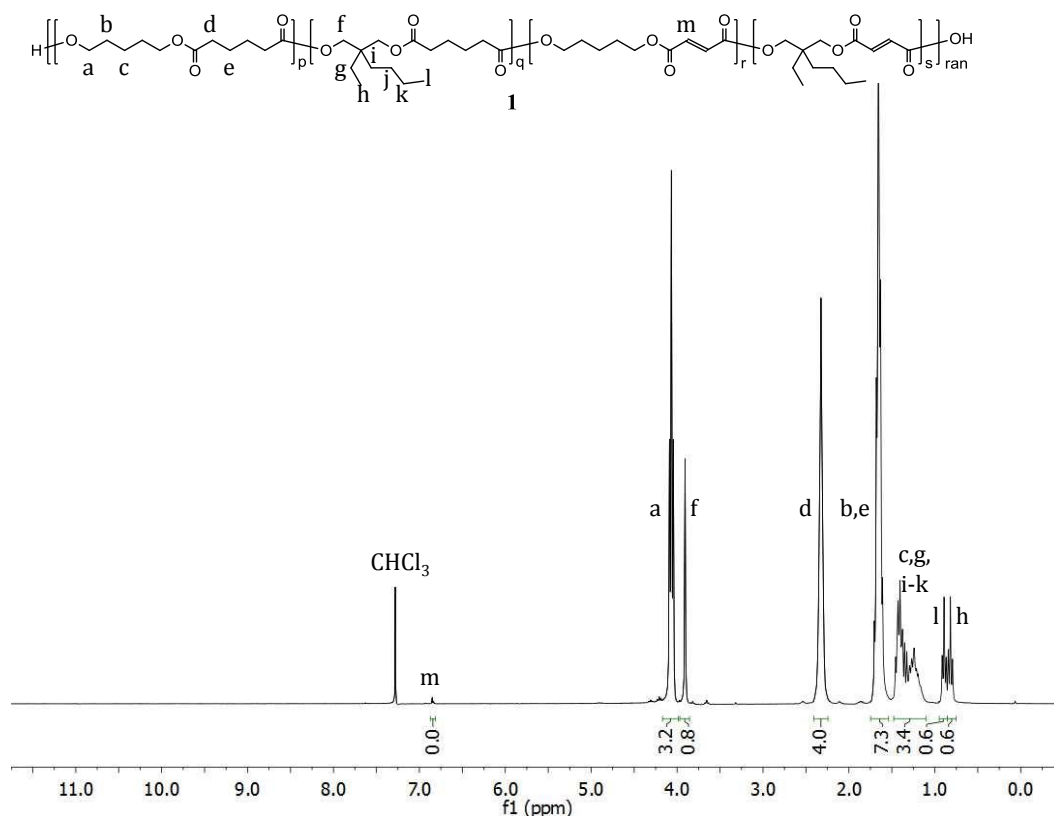


Abbildung 4.16: ^1H -NMR-Spektrum des Copolymer 1 aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol und Fumarsäure. (Lösungsmittel: CDCl_3 , 300 MHz).

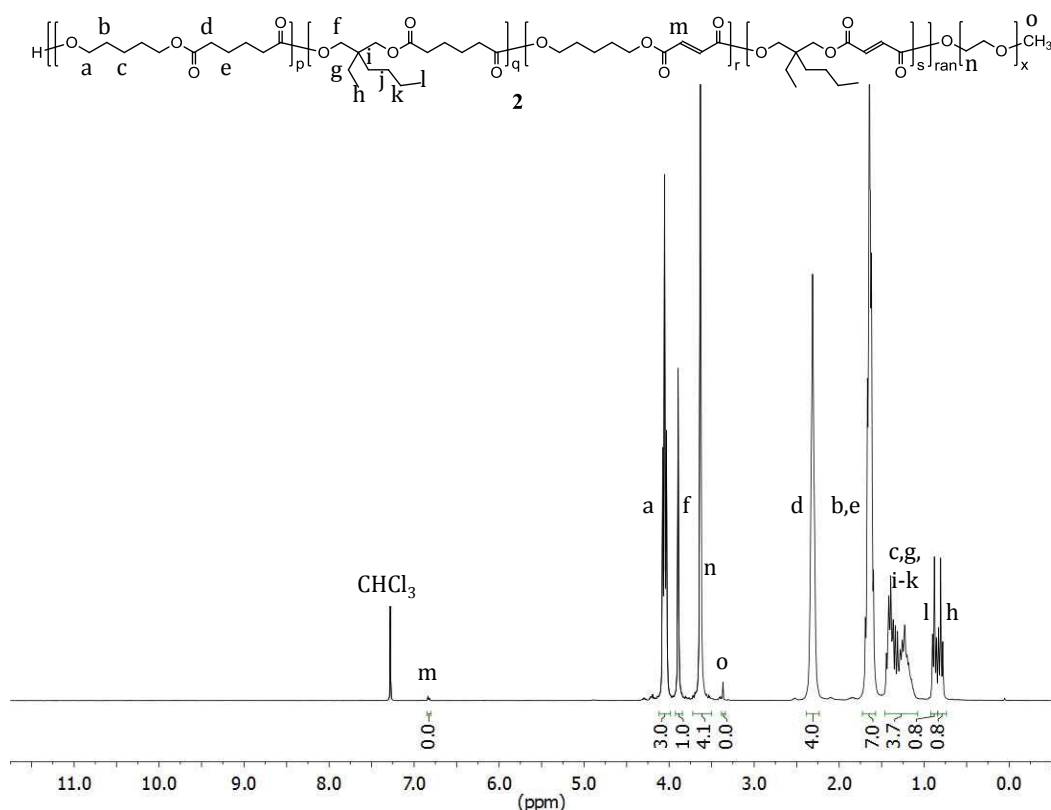


Abbildung 4.17: ^1H -NMR-Spektrum des Blockcopolymer 2 aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, Fumarsäure und MPEG. (Lösungsmittel: CDCl_3 , 300 MHz).

Die Reaktionsmischung weist eine relativ hohe Komplexität mit fünf teilweise bifunktionellen Monomeren auf, zudem waren Substanzverluste durch Destillations- und Sublimationsvorgänge auf Seiten der Monomer und der kurzkettingen Oligomere möglich. Daher musste zunächst die Zusammensetzung des Copolymer 1 und des Blockcopolymer 2 via ^1H -NMR-Spektroskopie geprüft werden. Die Spektren sind in Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17 gezeigt. Die Ergebnisse der NMR-Analyse sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Der erste Schritt war die Bestimmung des Seitenkettenanteils bezogen auf den Polyester-Anteil. Dies erfolgte durch die Integration der NMR-Signale der Methylengruppen benachbart zu den Sauerstoffatomen innerhalb der Diol-Bereiche (in der Abbildung gekennzeichnet mit a und f). Das Verhältnis der Integrale stimmte sowohl im Copolymer als auch im Blockcopolymer sehr gut mit dem Mischungsverhältnis zu Beginn der jeweiligen Reaktion überein. Der nächste Punkt der NMR-Auswertung waren die Signale, welche den Protonen an der Doppelbindung zugeordnet wurden (gekennzeichnet mit m). Durch den Einsatz des Radikalfängers BHT konnte eine vorzeitige Vernetzung dieser Doppelbindungen in beiden Fällen unterdrückt werden. Daher sind die entsprechenden Signale in beiden Spektren zu finden, aufgrund der geringen Menge im Polymer (etwa 1 %) sind sie jedoch nur gering ausgeprägt. Als letzter Punkt der NMR-Analyse war im Falle des Blockcopolymer 2 das Verhältnis Polyester-Block zu MPEG-Block von Interesse. Hierbei wurde

die molare Zusammensetzung des jeweiligen Blockelementes betrachtet. Auch dieser Anteil stimmte sehr gut mit den Werten des Mischungsverhältnisses überein.

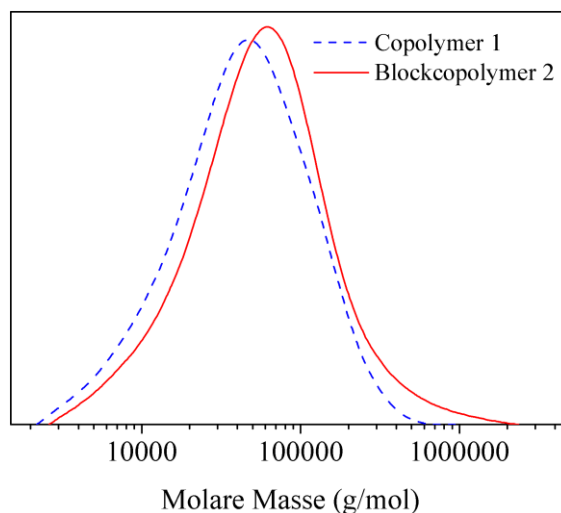


Abbildung 4.18: Monomodale Molmassenverteilungen der Copolyester aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol und Fumarsäure mit und ohne MPEG-Block, Chloroform-GPC-Ergebnisse mit PS-Kalibrierung. Blaue gestrichelte Linie: Copolymer ohne MPEG-Block; rote durchgezogene Linie: Blockcopolymer mit MPEG-Block.

Zur weiteren Charakterisierung der synthetisierten Polymere wurden die Molmassenverteilungen ermittelt. Via Chloroform-GPC und unter Verwendung einer PS-Kalibration zeigten sich monomodale Molmassenverteilungen, wie in Abbildung 4.18 gezeigt. Das Copolymer 1 weist ein zahlengemittelt Molgewicht (M_n) von etwa 25.800 g/mol auf. Für das Blockcopolymer 2 ist aufgrund des zusätzlichen Makromonomers eine höhere Molmasse detektiert worden. Der Zuwachs in der Molmasse liegt im erwarteten Bereich, da von einem MPEG-Block mit etwa 5000 g/mol ausgegangen wird. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Aufgrund der verwendeten PS-Kalibration sind Abweichungen der gemessenen Molmassen zu den tatsächlich vorliegenden zu erwarten, da der Kalibrationsstandard PS ein anderes Quellverhalten in Chloroform aufweist als die synthetisierten Polyester.

Tabelle 4.5: GPC-Ergebnisse der Copolyester aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol und Fumarsäure mit und ohne MPEG-Block; relative Molmassen unter Verwendung einer PS-Kalibration.

	Copolymer 1	Blockcopolymer 2
M_n	25.800	33.000
$D_M (M_w/M_n)$	2,5	2,8

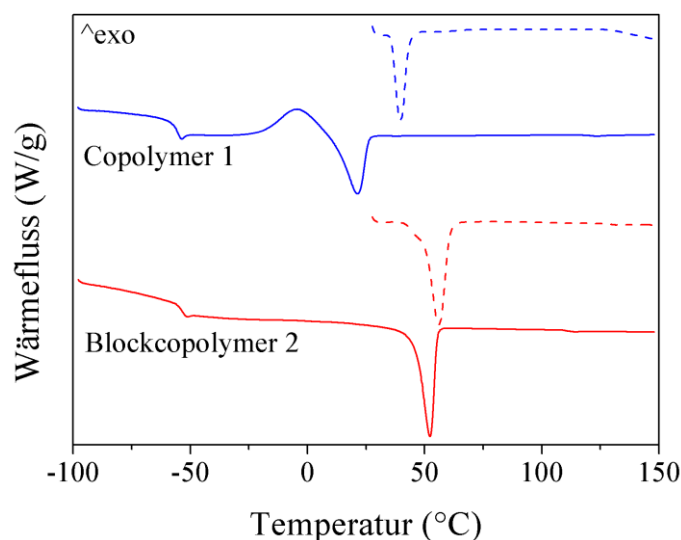


Abbildung 4.19: DSC-Kurven des Copolymer 1 und des Blockcopolymer 2. Gezeigt ist jeweils die erste (gestrichelte Linie) und zweite (durchgezogene Linie) Aufheizkurve.

Neben der Molmassenbestimmung wurde auch die thermische Untersuchung der beiden Polymere durchgeführt. Abbildung 4.19 zeigt für die Polymere die ersten und die zweiten Aufheizkurven. Beide Polymere weisen eine niedrige Glasübergangstemperatur weit unterhalb von 0 °C auf. Im Weiteren waren die Onset-Schmelzpunkte ein wichtiges Kriterium für eine potenzielle Anwendung. Wie bereits oben beschrieben werden in der Regel dazu die zweiten Aufheizkurven der DSC-Analysen verwendet. Der Schmelzpunkt des Blockcopolymer 2 liegt oberhalb der Raumtemperatur. Für das Copolymer 1 hingegen ergibt sich in der zweiten Aufheizkurve ein Schmelzpunkt unterhalb der Raumtemperatur. Tatsächlich ist dieses Material jedoch fest, was ersichtlich wird, wenn die ersten Aufheizkurven der DSC-Analyse betrachtet werden. Für beide Polymere ist in der ersten Aufheizkurve ein Schmelzpeak oberhalb von 25 °C erkennbar. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4.6 zusammengestellt. Die Lagerung und die thermische Behandlung haben demnach einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Polymere. Um vergleichbare Ergebnisse bei den folgenden Analysen zu erreichen, wurden die Proben nach einer thermischen Verarbeitung mindestens 48 h bei RT gelagert.

Tabelle 4.6: Thermische Charakteristika aus DSC-Messungen der Copolyester aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol und Fumarsäure mit und ohne MPEG-Block.

	Copolymer 1	Blockcopolymer 2
T_g^b (°C)	- 56	- 54
T_m^b (°C) – 1. Aufheizkurve	35	52
T_m^b (°C) – 2. Aufheizkurve	12	46

4.2.2 UV-induzierte Vernetzung der Polymer mit Doppelbindung mittels BAPO

Es wurden Polymere mit eingebauter Doppelbindung synthetisiert, sodass eine gezielte Vernetzung erfolgen konnte, was elastische Eigenschaften hervorbringen sollte. Durch ^1H -NMR-spektroskopische Analysen wurde bestätigt, dass die Doppelbindung aus dem Monomer Fumarsäure in die Polymerstruktur eingebaut wurde. Diese stand daher für Vernetzungsreaktionen zur Verfügung. Als Initiator wurde dafür Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphanoxid (BAPO) verwendet. Dieses tertiäre Phosphanoxid wird unter anderem als Initiator zur Vernetzung im Bereich der Zahnmedizin untersucht.^[92]

Die Aktivierung mittels UV-Licht führt zur homolytischen Spaltung der Kohlenstoff-Phosphor-Bindung. Beide resultierenden Radikale können dann eine Polymerisation starten, wie in Abbildung 4.20 dargestellt.^[93] Die verbliebene Kohlenstoff-Phosphor-Bindung kann ebenfalls noch gespalten werden, sodass zusätzliche Radikale entstehen, die eine Reaktion starten können.

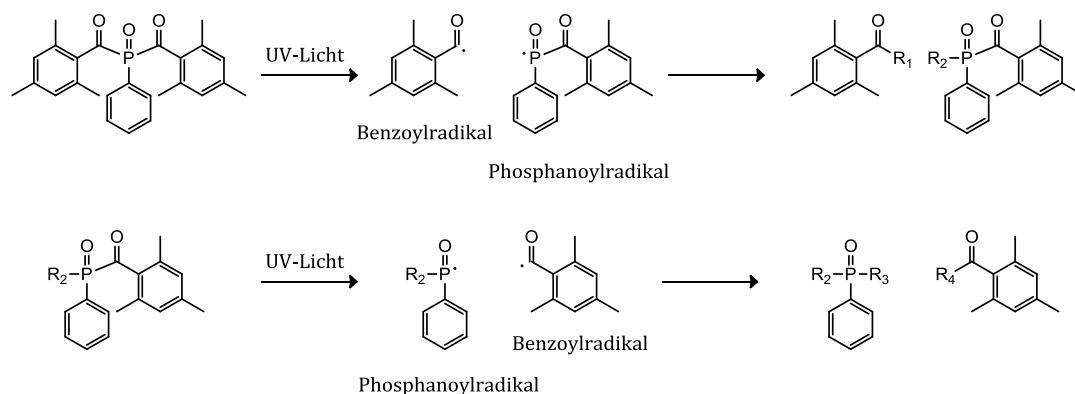


Abbildung 4.20: Aktivierung des Photoinitiator BAPO. Abbildung nach Referenz ^[93].

Dieser Initiator wurde speziell für die Vernetzung der freien Doppelbindung von Polyfumaraten untersucht.^[93] Eine Möglichkeit einer resultierenden Struktur mit angebauten Initiatorresten ist in Abbildung 4.21 dargestellt.

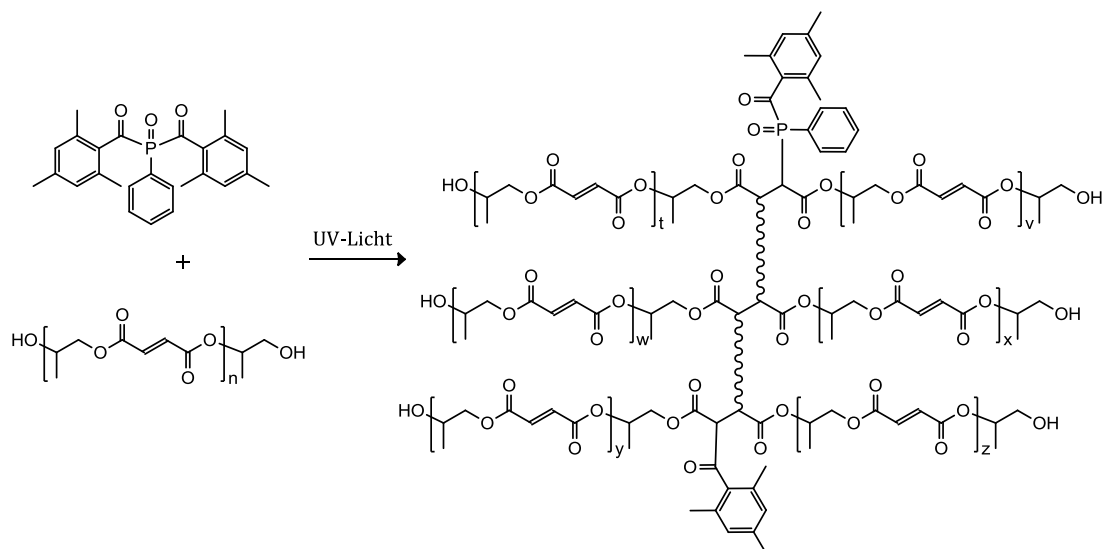


Abbildung 4.21: Strukturvorschlag für die Vernetzung von Polyfumarat durch den Photoinitiator BAPO. Abbildung nach Referenz [93].

Für eine effektive Vernetzung wurde ein Initiatoranteil von 1 Gew.-% bezogen auf die Polymermasse verwendet. Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Initiators zu erzielen, wurde eine homogene Mischung aus Polymer und Initiator benötigt. Daher wurden beide Komponenten zunächst in THF gelöst. Neben der guten Löslichkeit beider Komponenten musste das Lösungsmittel zudem leicht flüchtig sein, um ein in kurzer Zeit vollständig getrockneten Film herzustellen. Die Lösung wurde dazu zu Filmen gegossen und bei Raumtemperatur im Abzug gelagert bis das Lösungsmittel vollständig verdampft war. Zur Aktivierung des Initiators wurde eine UV-Lampe mit Schwarzlichtfilter verwendet. Es wurden Emissionsanteile im Wellenlängenbereich oberhalb von 400 nm herausgefiltert. Die Wellenlängen des resultierenden Emissionsspektrums lagen im Anregungsbereich des Initiators, wie im Experimententeil in Abbildung 8.1 gezeigt.

UV-induzierte Vernetzung durch Glasflächen

Die Vernetzung der Polymerfilme erfolgte zum einen direkt für die durchgeführten Tests des enzymatischen Abbaus (siehe 4.2.4) und zum anderen zwischen zwei Objektträgern aus Glas zur Bestimmung der auftretenden Klebekräfte (siehe 4.2.3). Aufgrund der UV-Absorption von Glas war es wichtig die Durchlässigkeit der verwendeten Objektträger im Bereich der eingesetzten UV-Lichtes zu untersuchen.

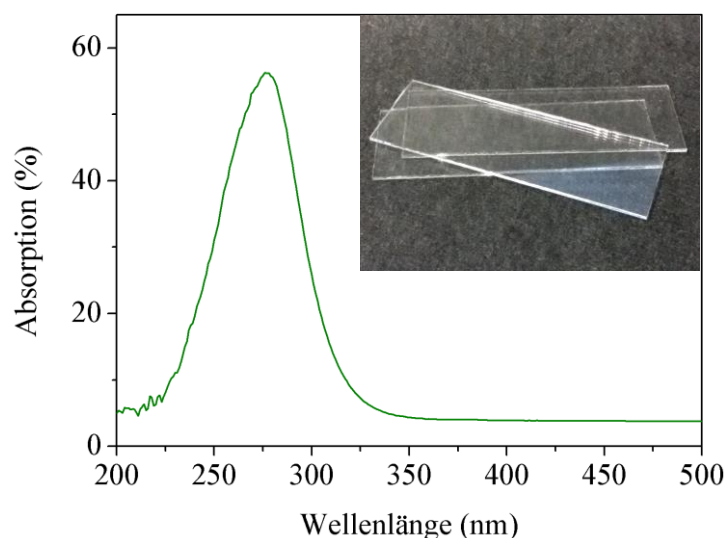


Abbildung 4.22: Absorptionsspektrum eines Glasobjektträgers im Bereich von 200 – 500 nm.

Es wurde daher ein UV/vis-Absorptionsspektrum eines Glasobjektträgers aufgenommen, welches in Abbildung 4.22 gezeigt ist. Die Absorption liegt hauptsächlich im Bereich von 225-325 nm, das bedeutet kurzwellige Strahlung im UV-B- und UV-C-Bereich. Die verwendete UV-Lampe strahlt Wellenlängen in einem Bereich von 300 - 400 nm (hauptsächlich UV-A) aus. Diese Strahlung wird also nicht vom Glas absorbiert. Sie gelang daher durch das Glas und kann zur Aktivierung des Initiators führen.

Die erfolgreiche Vernetzung der Polymere mit Doppelbindung konnte durch die Verwendung von BAPO und die Initiierung mittels UV-Licht erzielt werden. Es wurden unlösliche Polymere erzielt, welche nun weiter charakterisiert werden konnten.

4.2.3 Bestimmung der adhäsiven Eigenschaften der Polymere

Wie bereits erwähnt, zeigten die synthetisierten Polymere bereits direkt nach der Herstellung Eigenschaften eines Klebstoffes, was die Aufreinigung und Isolierung der Reaktionsprodukte erschwerte. Die Polymere klebten an allen Oberflächen, mit denen sie in Kontakt kamen. Die adhäsiven Eigenschaften sollen im Folgenden weiter charakterisiert werden.

Zur Demonstration der Klebekraft des Copolymers wurde eine geringe Menge Polymer auf einen Glasobjektträger gegeben. Der Träger wurde kurz erwärmt und ein zweiter Träger überlappend aufgesetzt. Nach dem Abkühlen und Aushärten der Klebung wurde eine Seite der Objektträger waagrecht in eine Halterung eingespannt, sodass die Objektträger lediglich durch die adhäsiven Kräfte der Klebeschicht zusammen gehalten wurden, wie in Abbildung 4.23 gezeigt. Anschließend wurde zunehmend Gewicht auf den unteren Objektträger gegeben, bis die

Klebung schließlich nachließ und der untere Objektträger herunterfiel. Dabei konnte eine Klebung bestehend aus 15 mg Polymer einer Belastung von 200 g standhalten.

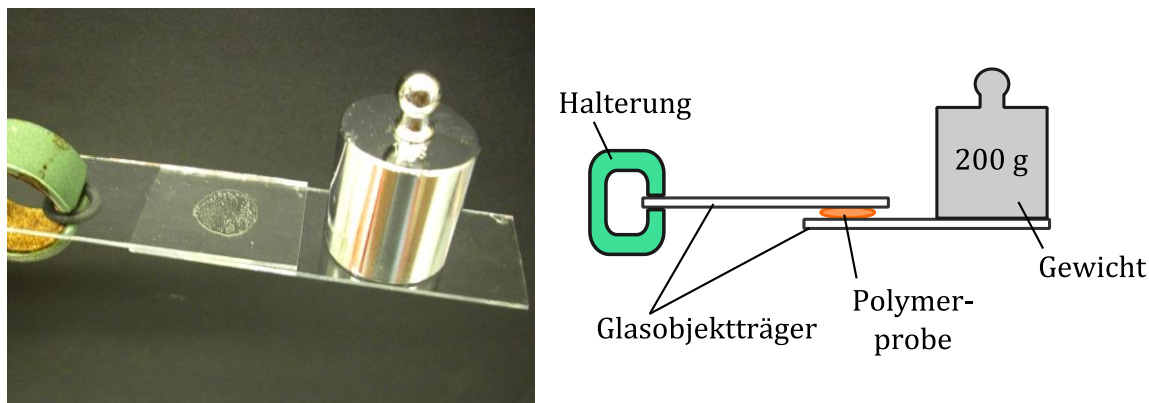


Abbildung 4.23: Demonstration der Klebkraft von 15 mg des entwickelten Copolymers als Niedrigtemperatur-Schmelzklebstoff bei einer Belastung eines Gewichtes von 200 g.

Quantifizierung der Klebekräfte

Die adhäsiven Eigenschaften sollten quantifiziert werden um ihr Anwendungspotential zu ermitteln. Als Klebesubstrat wurden dazu die bereits erwähnten Glasobjektträger gewählt. Durch die optische Durchlässigkeit im relevanten UV-Bereich kann eine nachträgliche UV-initiierte Vernetzung des Polymers zwischen den Objektträgern erfolgen (Details siehe Kapitel 4.2.2). Für die Quantifizierung der Klebekräfte wurde ein reproduzierbarer Prozess zur Herstellung der Klebung der beiden Objektträger angewendet. Zunächst wurden kleine Mengen an unvernetztem Polymer auf einem Objektträger positioniert und ein zweiter Objektträger versetzt manuell aufgedrückt. Dies führte zu einer ersten lockeren Anhaftung der Glasoberflächen. Anschließend wurde mittels Heißpresse auf eine Temperatur von etwa 60 °C erwärmt und die Objektträger für zwei Minuten temperiert. Da das Glas leicht zerbricht, wurde nur ein minimaler Druck angelegt. Nach dem Heißpressen wurden alle Klebungen für mindestens 48 h bei RT gelagert, um ein vollständiges Abkühlen der Klebestelle zu gewährleisten.

Um den Einfluss der Vernetzung auf die Klebekräfte zu ermitteln wurden auch Klebungen erzeugt, die nachträglich vernetzt werden konnten. Dazu wurde eine Polymer-Initiator-Mischung mit 1 Gew.-% BAPO durch Lösen beider Komponenten in THF und anschließenden Entfernen des Lösungsmittels hergestellt. Dabei wurde möglichst unter Lichtausschluss gearbeitet, um eine vorzeitige unkontrollierte Vernetzung durch Sonnenlicht zu verhindern. Anschließend wurden auch von dieser Mischung Klebungen mit jeweils zwei Objektträgern hergestellt und via Heißpresse bei 60 °C gepresst. Nach dem Abkühlen wurden diese Proben zur Vernetzung für 60 min mit UV-Licht bestrahlt.

Die Dicke der Klebeschicht und die Klebefläche aller Proben wurden nach dem Abkühlen ermittelt. Durch die Verwendung der Heißpresse konnte die Proben mit relativ einheitlichen Klebeschichtdicken hergestellt werden, was vergleichbare Aussagen ermöglicht. Die Klebekraft wird ermittelt als die Kraft, welche zum Trennen der Objektträger benötigt wird. Sie wird auf die Klebefläche normiert.

Zur Charakterisierung der adhäsiven Eigenschaften wurde eine Materialprüfmaschine für Zug-Dehn-Messungen verwendet. Dazu wurde die Probe, bestehend aus den verklebten Objektträgern, senkrecht in das Gerät eingespannt, wie in Abbildung 4.24 gezeigt. Die äußeren Flächen der Glasobjektträger wurden möglichst spannungsfrei in den Haltebacken positioniert. Dann wurden die Probekörper mit einer langsamen Geschwindigkeit von 1 mm/min auseinander gezogen und die auftretende Kraft gemessen. Es wurde die maximale Kraft ermittelt, die zum Trennen der Objektträger benötigt wurde. Die Zugscherkraft wurde als Quotient aus maximaler Kraft und der zuvor gemessenen Klebefläche bestimmt.

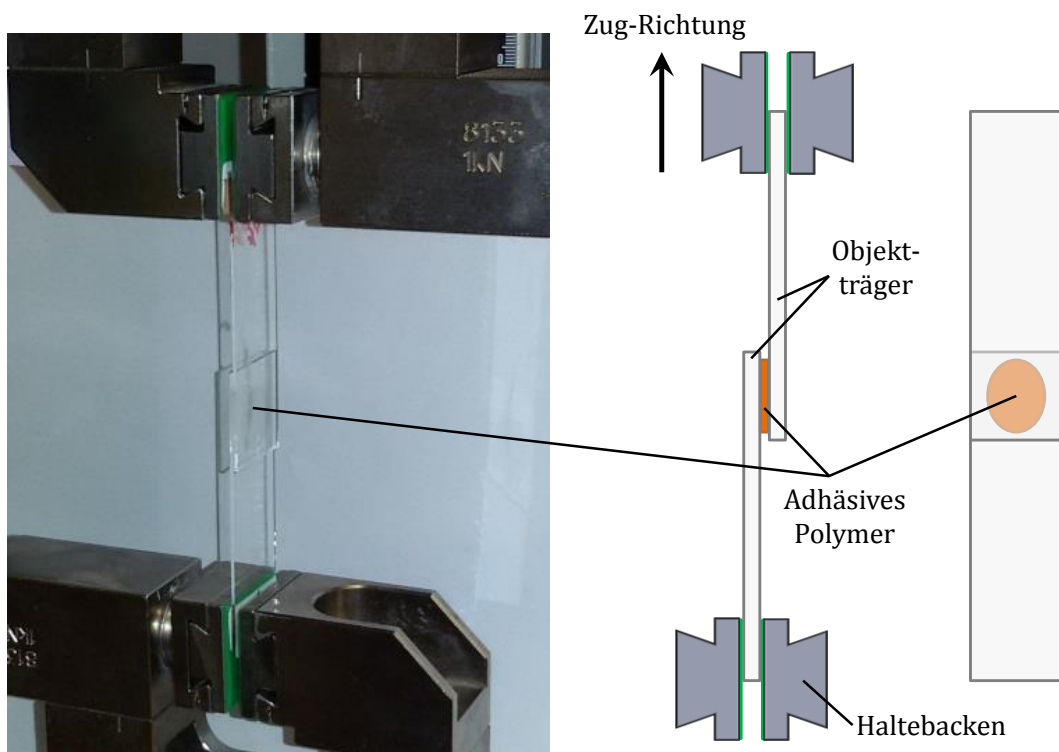


Abbildung 4.24: Versuchsanordnung zur Bestimmung der Zugscherkräfte der synthetisierten adhäsiven Polymere.

Abbildung 4.25 Die ermittelten Zugscherkräfte für die beiden synthetisierten Polymere, sowohl für den unvernetzten als auch für den vernetzten Zustand, sind in Abbildung 4.25 gezeigt. Betrachtet man zunächst die Werte der unvernetzten Proben, fällt die geringe Adhäsionskraft von lediglich 8 N/cm² für das Copolymer 1 auf. Das Blockcopolymer 2 hingegen zeigt eine deutlich höhere Anbindung an die Glasoberflächen, die Zugscherkraft beträgt 32 N/cm². Die

mögliche Begründung dieses Unterschiedes liegt in den polaren Gruppen auf der Oberfläche der Objektträger. Diese agieren weniger mit dem hydrophoben Copolymer 1 und stärker mit dem hydrophilen Block des Blockcopolymer 2. Somit treten hier stärkere Wechselwirkungen auf, was in größeren Adhäsionskräften resultiert. Einen weiteren Effekt zeigen die vernetzten Derivate. Durch die Vernetzung wird die Stärke der Klebung zusätzlich beeinflusst. Bei beiden Polymeren konnte durch die Kombination aus Photoinitiator und UV-Licht (1 Gew.-% und 60 min) eine Zunahme der Zugscherkraft erzielt werden.

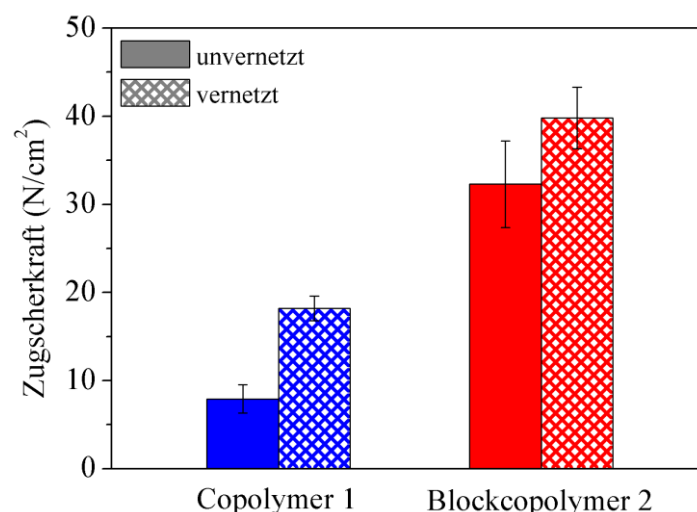


Abbildung 4.25: Zugscherkräfte der synthetisierten und der vernetzten Polymere, verwendeter Initiatoranteil 1 Gew.-%.

Nach dem die Klebungen durch den ausgeübten Zug aufgebrochen wurden, wurden die entstehenden Bruchstellen untersucht. Es zeigte sich an den Objektträgern, welche mit den unvernetzten Proben geklebt waren, eine Teilung der Klebeschicht, sodass auf beiden Objektträgern Rückstände vorhanden waren. Bei den Proben mit vernetzten Polymeren wurden die Klebeschichten nicht aufgetrennt. Sie lösten sich vollständig von einer Klebeseite und verblieben komplett an einem Objektträger. Als Ursache werden unterschiedliche Kräfte innerhalb der Klebung angenommen. Bei den unvernetzten Polymeren wird von geringen Kohäsionskräften ausgegangen, was zur Teilung der Klebeschichten führte. Bei den vernetzten Polymeren hingegen traten stärkere Kohäsionskräfte auf, sodass die Klebeschicht zusammengehalten wurde. Aufgrund einer ungenügenden Adhäsion wurde die Klebung bei den vernetzten Proben daher direkt an der Oberfläche zum Glas gelöst.

Im nächsten Schritt sollte der Einfluss der Vernetzung stärker analysiert werden. Dazu wurden verschiedene Mengen Initiator in das Blockcopolymer 2 eingemischt und nach der Heißklebung wie oben beschrieben durch Bestrahlung mit UV-Licht vernetzt. Es zeigte sich ein deutlicher Einfluss auf die resultierende Zugscherkraft, wie in Abbildung 4.26 dargestellt. Mit steigendem Initiatoranteil sinkt die Kraft, welche benötigt wird, die Klebung zu lösen. Durch die geringere

Initiatormenge wird eine stärkere Vernetzung der Polymerketten erzielt, sodass die Klebung stabiler ist und mehr Kraft aufgewendet werden muss, die Klebung zu lösen.

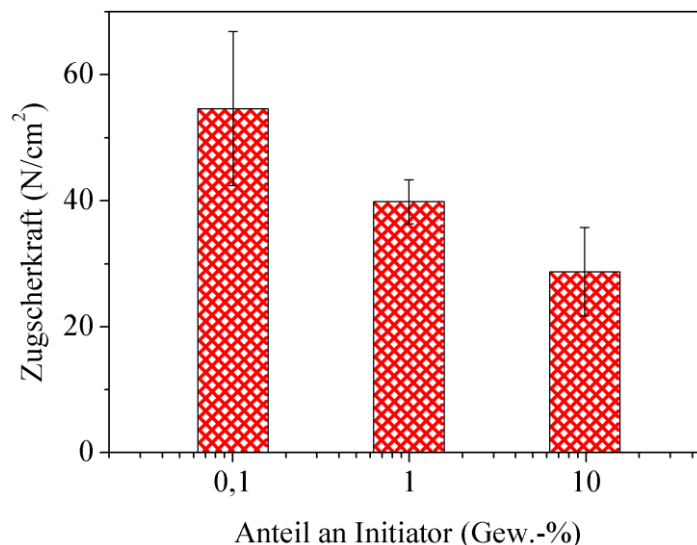


Abbildung 4.26: Zugscherkräfte des vernetzten Blockcopolymer 2 bei unterschiedlichen Initiatoranteilen.

Es zeigte sich demnach eine Anhängigkeit der Zugscherkräfte sowohl von der Polymerart als auch von der Vernetzung. Durch die Hydrophilie des Blockcopolymer konnte eine stärkere Anbindung an die Glasoberfläche erzielt werden. Die Vernetzung hingegen erhöhte die innere Festigkeit der Klebeschicht. Für eine potenzielle Anwendung kann daher die Stärke der Klebung kontrolliert werden.

Klebung unter Wasser

Das Kleben unter Wasser stellt eine besondere Schwierigkeit für Klebstoffe dar.^[81] Im trockenen Zustand kann der Klebstoff eine Oberfläche gut benetzen und somit eine dauerhaft haltende Anbindung aufbauen. Durch die Anwesenheit von Wassermolekülen, welche mit der Oberfläche wechselwirken, ist die Benetzung durch den Klebstoff gehindert.

Die synthetisierten Polymere sind nur teilweise für den Einsatz unter Wasser geeignet. Eine Klebung mit dem Blockcopolymer 2 quillt aufgrund des hydrophilen MPEG-Blockes mit der Zeit auf. Der hydrophobe Copolymer 1 hingegen ist in der Lage selbst unter Wasser eine stabile Bindung zur Glas-Oberfläche herzustellen, wie in Abbildung 4.27 demonstriert. Hierbei wurde eine kleine Menge Copolymer 1 auf einen Objektträger gegeben und in ein beheiztes Wasserbad bei 45 °C gehalten. Hier wurde ein zweiter Objektträger auf das nun geschmolzene Polymer aufgesetzt und die beiden Objektträger gegeneinander gedrückt. Nach dem Erkalten des Copolymer ist die Klebung dauerhaft.

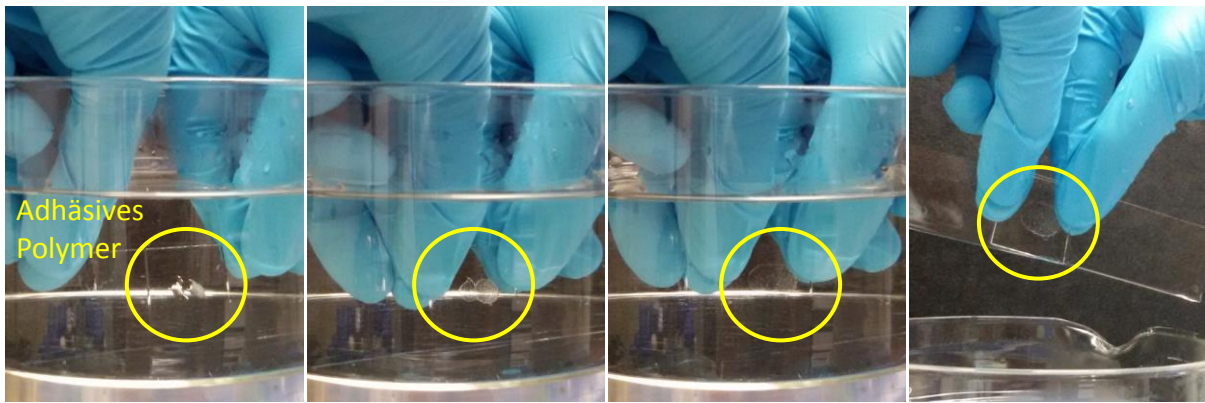


Abbildung 4.27: Demonstration der Klebung von Objektträgern mit Hilfe des Copolymer 1 unter Wasser bei 45 °C. Das Polymer schmilzt auf der Glasoberfläche, durch Anpressen kann eine Klebung erfolgen, welche bei geringeren Temperaturen (z.B. außerhalb des Wassers) erkaltet und aushärtet.

Medizinische Anwendung

Beide Polymere weisen relativ niedrige Schmelzpunkte auf, was die Anwendbarkeit in thermisch anspruchsvollen Bereichen ausschließt. Dieser vermeintliche Nachteil kann für andere Bereiche einen Vorteil darstellen. Aufgrund der geringen Verarbeitungstemperatur ist eine Anwendung in der Medizin wie z.B. als Hautklebstoff möglich. Bei medizinischen Aufgaben sind oftmals nur geringe Temperaturerhöhungen möglich, da sonst eine Schädigung des Gewebes eintritt. Die in dieser Dissertation entwickelten Materialien können ohne große Erwärmung und auch ohne zusätzliche Komponenten, wie Lösungsmittel, aufgebracht werden um eine haftende Schicht zu generieren. Die Haftung des Copolymer 1 auf menschlicher Haut ist in Abbildung 4.28 demonstriert.



Abbildung 4.28: Demonstration der Klebung von Copolymer 1 auf menschlicher Haut. Erwärmung eines Polymerfilms auf der Haut durch Körperwärme, anschließendes Anpressen eines Finger und langsames Lösen von der Klebeschicht.

4.2.4 Enzymatischer Abbau der Polymer mit adhäsiven Eigenschaften

Die Anwendungsmöglichkeiten für diese Schmelzklebstoffe mit niedriger Schmelztemperatur liegen wie bereits erwähnt unter anderem im medizinischen Bereich. Für diesen Bereich und auch für viele weitere Anwendungen ist Abbaubarkeit ein wichtiger Faktor. Daher musste ausgeschlossen werden, dass die adhäsiven Eigenschaften und auch die Vernetzung einen Abbau des Polyesters verhindern. Dazu wurden Filme der Polymere hergestellt und zudem einige Proben wie bereits beschrieben unter Verwendung von BAPO und UV-Licht vernetzt. Der Abbau erfolgte, wie bereits für die Polymere mit aliphatischen Seitenketten in Kapitel 4.1.3 beschrieben, in enzymhaltiger Puffer-Lösung von pH 9 und bei 20 °C. Höhere Temperaturen sind bei den geringen Schmelzpunkten der Materialien nicht möglich. Die Polymerfilme wurden für bis zu 4 Tage in der Enzym-Lösung gelagert, im Anschluss vorsichtig gewaschen und die Restmasse ermittelt, wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben.

Abbildung 4.29 zeigt den Verlauf der Restmasse der Polymerfilme mit der Zeit. Sowohl für das Copolymer 1 als auch für das Blockcopolymer 2 nimmt die Masse über den untersuchten Zeitraum deutlich ab. Dabei fällt auf, dass das Blockcopolymer einen schnelleren Abbauprozess aufweist. Eine mögliche Erklärung ist der hydrophile MPEG-Block, der für eine bessere Interaktion des Polymers mit dem Enzym im wässrigen Medium sorgt. Dadurch erfolgt der Angriff des Enzyms leichter und die Ketten des Blockcopolymers werden schneller aufgebrochen.

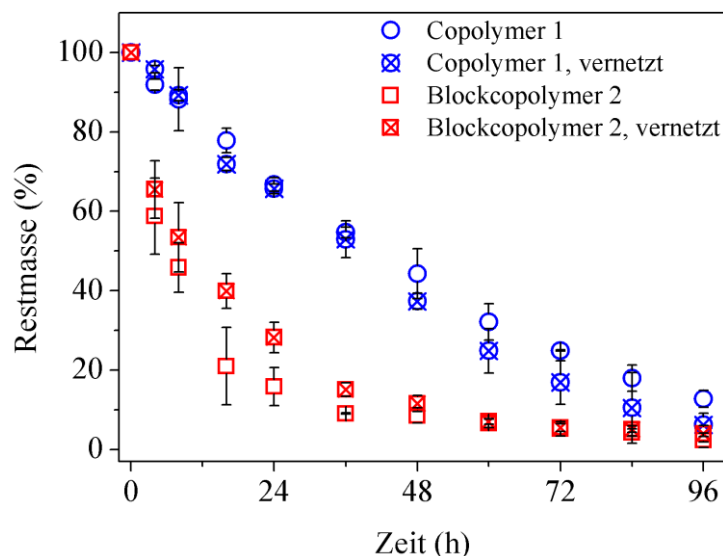


Abbildung 4.29: Enzymatischer Abbau der hergestellten adhäsiven Polymere: Restmasse der Polymerfilme in enzymatischer Umgebung bei pH 9 und 20 °C.

Neben den reinen Polymeren wurden auch von vernetzten Derivaten der enzymatische Abbau untersucht. Die Abbaukurven sind in Abbildung 4.29 gezeigt. Es zeigte sich für die vernetzten Polymere ein nahezu gleicher Verlauf wie für die unvernetzten. Die Vernetzung scheint demnach

keinen Einfluss auf die Abbaubarkeit der Polymere zu haben. Dies kann aus der Art der Vernetzung und dem Mechanismus des Abbaus resultieren. Zunächst wird durch die Vernetzung die eigentliche Polymerstruktur nicht geändert. Es liegen immer noch Polyesterketten vor, die zwar miteinander verbunden sind, aber weiterhin die charakteristische Esterbindung aufweisen. Das eingesetzte Enzym, eine Esterase, greift gezielt diese Esterbindungen an und spaltet sie. Eine verbrückende Vernetzung der Ketten wie in Abbildung 4.21 dargestellt, hat dabei kaum einen Einfluss auf die Spaltung. Vergleicht man die Abbauprozesse der in Kapitel 4.1 gezeigten Polyester mit Seitenketten mit diesen Polymeren, so verlaufen die Abbauvorgänge bei den Polymeren mit adhäsiven Eigenschaften deutlich langsamer. Dies kann an der Haftung der Filme an der Glaswandung während des Abbauversuches liegen. Dadurch waren sie nicht vollständig vom Medium umgeben, dem Enzym bot sich demnach weniger Oberfläche und daher eine verringerte Angriffsfläche.

Auch für die adhäsiven Polyester wurde ein möglicher Abbau durch die rein hydrolytische Spaltung im basischen Medium geprüft. Analog zu den bisherigen Ergebnissen zeigte sich auch hier keinerlei Reduzierung der Masse der Polymerfilme bei den Abbaubedingungen von pH 9 und 20 °C, wie in Abbildung 4.30 gezeigt. Um die Filme aktiv abzubauen ist daher die Anwesenheit des Enzyms essentiell.

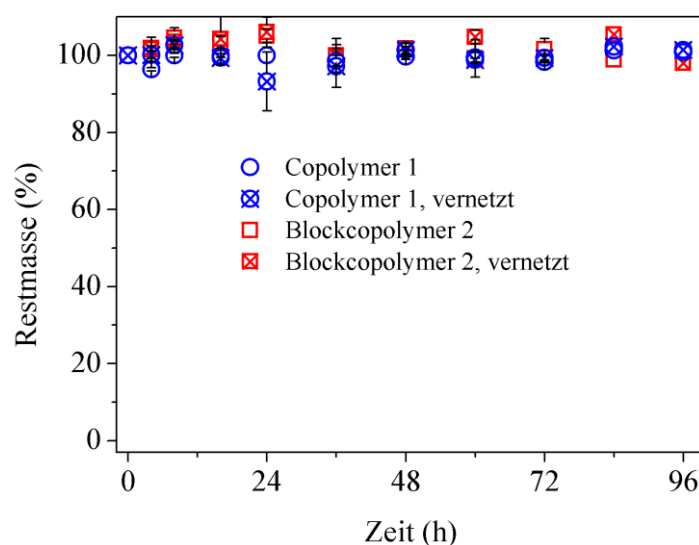


Abbildung 4.30: Untersuchung des hydrolytischen Abbaus der adhäsiven Polyester: Restmasse der Polymerfilme bei pH 9 und 20 °C ohne Enzymwirkung.

4.2.5 Fazit

Gemäß dem ursprünglichen Konzept der Polymerentwicklung sollten aus aliphatischen Polyestern weiche, dehnbare und wasserdipergierbare Polymere generiert werden. Dies ist durch die beschriebene Polykondensation aus Adipinsäure, 1,5-Pentandiol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-

propandiol, Fumarsäure und MPEG gelungen. Die Fumarsäure generiert eine Doppelbindung in der Polymerkette. Durch den Einsatz des Photoinitiators BAPO und UV-Licht kann eine Vernetzung der Polymere erfolgen. Durch eine Blockstruktur mit MPEG als hydrophiler Bereich werden strukturelle Voraussetzungen geschaffen, eine stabile Dispersion in Wasser herzustellen. Dies wird im folgenden Kapitel 4.3 weiter betrachtet.

Als Nebeneffekt zeigten die hergestellten Materialien adhäsive Eigenschaften. Diese wurden eingehend charakterisiert. Am Beispiel der Klebung von Glasobjektträgern wurden die möglichen Klebungen hinsichtlich der Zugscherkräfte quantifiziert. Es zeigte sich eine Erhöhung der Klebekräfte durch den hydrophilen MPEG-Block im Blockcopolymer 2. Zudem wurde eine Abhängigkeit der Zugschwerkraft von der Initiatormenge ermittelt. Durch geringere Mengen an Initiator und demnach durch eine intensivere Vernetzung konnten die Zugscherkräfte weiter gesteigert werden. Die niedrige Verarbeitungstemperatur und die enzymatische Abbaubarkeit eröffnen neue Anwendungsgebiete unter anderem in der Medizin. Das hydrophobe Copolymer 1 ermöglicht eine Klebung sogar unter Wasser, was die Möglichkeiten zusätzlich erweitert.

4.3 Elektrogesponnene Fasern aus wässriger Dispersion

Die Verwendung organischer Lösungsmittel für Elektrosponnnprozesse birgt oft sicherheitsrelevante Risiken, da einige Lösungsmittel brennbar sind und explosive Gemische bilden können. Unter dem Aspekt des ‚Green Elektrosponnnings‘ wird auf organische Lösungsmittel verzichtet, wie bereits in Kapitel 2.2.3 erläutert. Dies soll im Hinblick auf eine großtechnische Anwendung im Pflanzenschutz auch für das synthetisierte Material angewendet werden.

Nach der erfolgreichen Synthese eines wässrig-dispergierbaren weichen Polymers sollte diese nun via Elektrosponnen zu Fasern verarbeitet werden. Für die weiteren Versuche wurde daher das entwickelte Blockcopolymer mit hydrophilem MPEG-Block verwendet. Die Struktur ist in Abbildung 4.31 gezeigt. Die adhäsiven Eigenschaften, die in Kapitel 4.2 charakterisiert wurden, sollten auf die Verarbeitung in Form von Dispersionen keinerlei Auswirkungen haben.

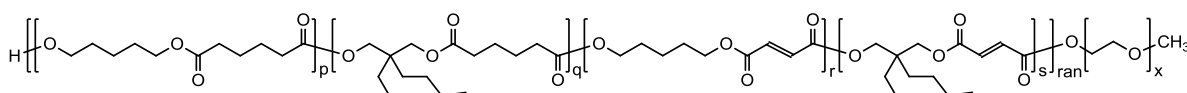


Abbildung 4.31: Struktur des Blockcopolymers, welches für die Herstellung von elektrogesponnenen Fasern aus wässriger Dispersion verwendet wurde.

4.3.1 Herstellung einer wässrigen Dispersion

Die Blockstruktur des synthetisierten Polymers ermöglicht die Herstellung einer stabilen Dispersion. Da das Polymer aufgrund seiner Struktur mit MPEG-Block selbst als Tensid agieren kann, ist kein zusätzliches Tensid zur Stabilisierung erforderlich. Die hydrophilen MPEG-Kettenenden können dabei als verbindendes Reagenz zu den Wassermolekülen dienen.

Aufbauend auf bestehenden Erkenntnissen zu wässrigen Dispersionen aus Blockcopolymeren wurde eine bereits beschriebene Methode zur Herstellung zurückgegriffen, der Schmelz-Dispersionsmethode.^[42] Hierbei wird das Polymer direkt in heißem Wasser aufgeschmolzen, sodass eine emulsionsartige Mischung entsteht. Durch die Zugabe von hochmolekularem Polyethylenoxid (PEO, M_n 900.000 g/mol) wird diese Mischung stabilisiert, sodass auch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur keine Separierung der Dispersion eintritt. Für das synthetisierte Copolymer wurde die Methode leicht modifiziert. Das Aufschmelzen des Blockcopolymers erfolgte sehr langsam, sodass die Polymer/Wasser-Mischung eine längere Zeit bei 90 °C gerührt werden musste, bis eine stabile Emulsion vorlag. Dies erfolgte über Nacht, sodass eine Zeit von etwa 16 h für diesen Herstellungsschritt verwendet wurde. Dann wurde PEO in die heiße Mischung gegeben. Bis zum vollständigen Lösen wurde die Homogenisierung durch intensives Rühren verstärkt. Nach etwa 6 h war das PEO gelöst und die Mischung stabilisiert. Unter ständigem Rühren wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das stabilste Mischungsverhältnis Blockcopolymer:Wasser:PEO betrug 15:80:5. Eine Dispersion ist in Abbildung 4.32 gezeigt. Das PEO stabilisiert die Dispersion und begünstigt durch sein hohes Molekulargewicht die Bildung von Fasern beim Elektrosplennen.



Abbildung 4.32: Stabile Dispersion aus 15 % Blockcopolymer, 5 % PEO und 80 % Wasser.

Die Esterbindungen im synthetisierten Polymer sind sowohl basen- als auch säurekatalysiert spaltbar. Durch aus der Luft eingetragenes CO₂ reagiert das destillierte Wasser leicht sauer. Für die Dispersionen musste daher ein gepuffertes System eingesetzt werden, um eine längere Stabilität zu erzielen und den Abbau des Polymers zu verhindern. Die Wassermenge der Dispersion wurde deshalb zur Hälfte durch Puffer mit pH 7 ersetzt. Die enthaltenen Salze

erhöhen für den Elektrosplein-Prozess die Leitfähigkeit der Mischung, dies hat jedoch keine negativen Auswirkungen.

Durch dynamische Lichtstreuung wurde der mittlere Radius der Dispersionspartikel ermittelt. Dazu wurde eine stark verdünnte Probe (Faktor 1:1000) hergestellt. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen wurde bei drei unterschiedlichen Streuwinkeln (30° , 90° und 120°) gemessen. Bis auf kleinere Abweichungen ergaben alle Messungen einen mittleren dynamischen Radius von etwa 100 nm. Dieser Wert passt zu früheren Ergebnissen für wässrige Dispersionen aus Blockcopolymeren.^[40,94] Neben den kleinen Partikeln sind teilweise größerer Agglomerate detektiert worden. Möglicherweise deutet dies auf einen nicht vollständig abgelaufenen Herstellungsprozess hin.

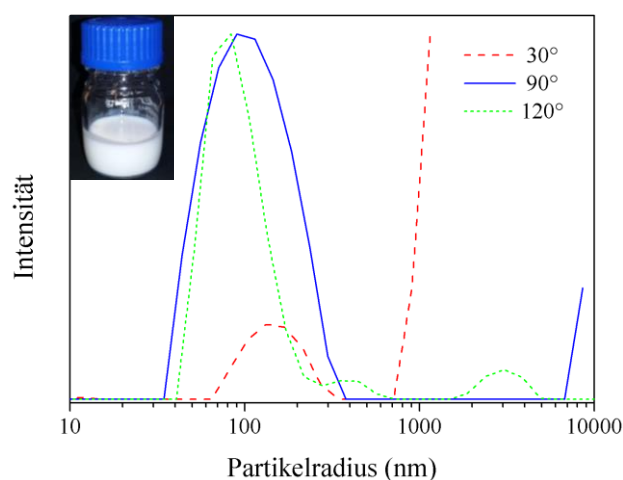


Abbildung 4.33: Partikelgrößenverteilung der hergestellten Dispersion ermittelt via DLS-Messung bei unterschiedlichen Streuwinkeln. Zur Messung wurde eine Verdünnung der Dispersion verwendet (1:1000).

4.3.2 Elektrogenespinnene Fasern aus wässriger Dispersion

Bei der Herstellung von elektrogenesponnenen Fasern aus wässriger Dispersion müssen viele Parameter beachtet werden. Neben der Wahl der angelegten Spannung, des Elektrodenabstandes und des Vorschubs sind vor allem die Umgebungsbedingungen zu beachten. Bei einer zu hohen Luftfeuchtigkeit kann das Wasser während des Spinnvorganges nicht schnell genug verdampfen, sodass die Fasern nicht abtrocknen und sich noch feucht auf der Gegenelektrode abscheiden. Diese können dann unter Umständen ineinander laufen und somit einen Film produzieren. Um dies zu verhindern wurde bei der Verarbeitung der wässrigen Dispersion durch das Einleiten von getrockneter Druckluft die relative Luftfeuchte in der Apparatur auf ein Minimum von etwa 20-25 % abgesenkt. Dadurch verdampfte das Wasser ausreichend schnell, sodass trockene und nicht ineinanderlaufende Fasern erhalten wurden, wie durch

REM-Aufnahmen in Abbildung 4.34 belegt. Gleichzeitig musste eine hohe Spannung angelegt werden, um einen stabilen Spinnprozess zu ermöglichen. Bei zu geringer Spannung trat eine verstärkte Tröpfchenbildung auf. Als Gegenelektrode wurde eine rotierende Walze verwendet um eine möglichst große und gleichmäßige Fasermatte herzustellen. Die negative Gegen- spannung war dabei auf -1 kV limitiert, da bei höheren Werten eine Schädigung des Motors eintreten könnte. Daher musste die an der Spritze angelegte positive Spannung auf 27 kV erhöht werden. Die finalen Parameter der Herstellung elektrogesponnener Fasern aus wässriger Lösung mit dem synthetisierten Blockcopolymer sind in Tabelle 4.7 aufgelistet. Eine REM-Aufnahme der hergestellten Fasern und ein Histogramm der gemessenen Faserdurchmesser ist in Abbildung 4.34 gezeigt. Die unter diesen Bedingungen hergestellten Fasern wiesen einen mittleren Durchmesser von weniger als $0,2\ \mu\text{m}$ auf, wobei noch einige Beads in den Fasern auftraten, welche in der Messung nicht erfasst wurden.

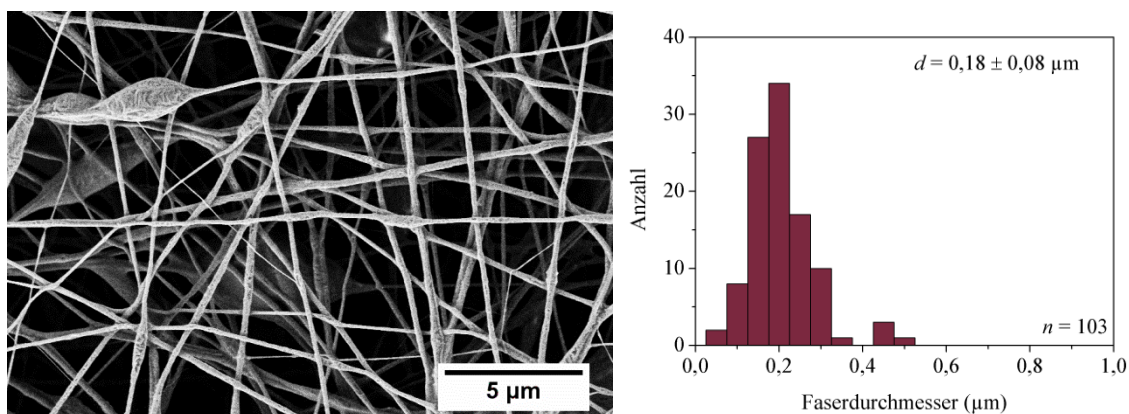


Abbildung 4.34: REM-Aufnahme und Faserdurchmesser von elektrogesponnenen Fasern aus wässriger Dispersion des synthetisierten Blockcopolymers und PEO.

Tabelle 4.7: Parameter des Elektrospinnens der wässrigen Dispersion mit dem Blockcopolymer.

Parameter	
Polymeranteil	15 Gew.-%
PEO	5 Gew.-%
Vorschub	1,1 mL/h
Kanülendurchmesser	0,6 mm
Spannung	+27 kV bzw. -1 kV
Elektrodenabstand	20 cm
Relative Luftfeuchte	25 %
Temperatur	22 °C

4.3.3 Stabilität der Fasermatte aus Dispersion

Es konnten erfolgreich Fasern via Elektrosinnen aus der wässrigen Dispersion mit dem Blockcopolymer hergestellt werden. Neben der Verarbeitung aus Wasser ist eine Stabilität gegenüber Wasser sehr wichtig für die später mögliche Anwendung im Pflanzenschutz. Durch den Kontakt mit Wasser z.B. in Form vom Regen, darf die Struktur der Fasermatte nicht beeinträchtigt werden und die Schutzwirkung gegenüber Esca-Pilzsporen darf nicht verringert werden.

Bereits beschrieben sind Ergebnisse mit einem strukturell ähnlichen PCL-MPEG-Blockcopolymer.^[41,42] Dieser weist auch einen hydrophilen und einen hydrophoben Polymerblock auf, wodurch stabile Dispersionen in Wasser hergestellt werden konnten. Nach dem Verspinnen sind diese Fasern jedoch gegen Wasser stabil.

Für die neu hergestellten Fasern sollte die Stabilität gegenüber Wasser getestet werden. Dazu wurde eine kleine Probe der Fasermatte in Wasser gegeben, wie in Abbildung 4.35 gezeigt. Bereits nach 1 Sekunde beginnt der Zerfall der Fasermatte. An der linken Seite der Matte ist eine erste Stelle der Desintegration erkennbar. Nach 3 Sekunden sind schon einige Faserbruchstücke vorhanden und nach insgesamt 5 Sekunden ist die Fasermatte vollständig in Partikel und kleinere Bruchstücke zerfallen.

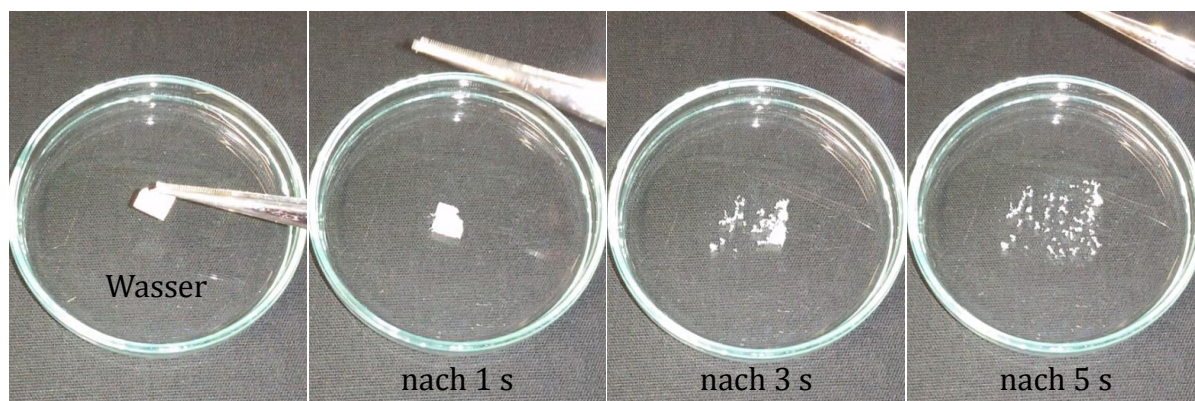


Abbildung 4.35: Demonstration der Instabilität der Fasermatte des Blockcopolymer und PEO bei Kontakt mit Wasser.

Vergleichend wurde dieser Test auch mit einer Fasermatte aus reinem PEO durchgeführt. Dazu wurde das bereits in den Dispersionen enthaltende PEO verwendet. Diese Fasermatte zeigte ein anderes Verhalten bei Kontakt mit Wasser, wie Abbildung 4.36 gezeigt. Es kommt hierbei zu einem sehr schnellen Zusammenschrumpfen der Faser, nach nur 1 Sekunde ist die Probengröße stark verringert. Erst dann beginnt sich das PEO aufzulösen, was an der zunehmenden Transparenz der Fasermatte erkennbar ist.

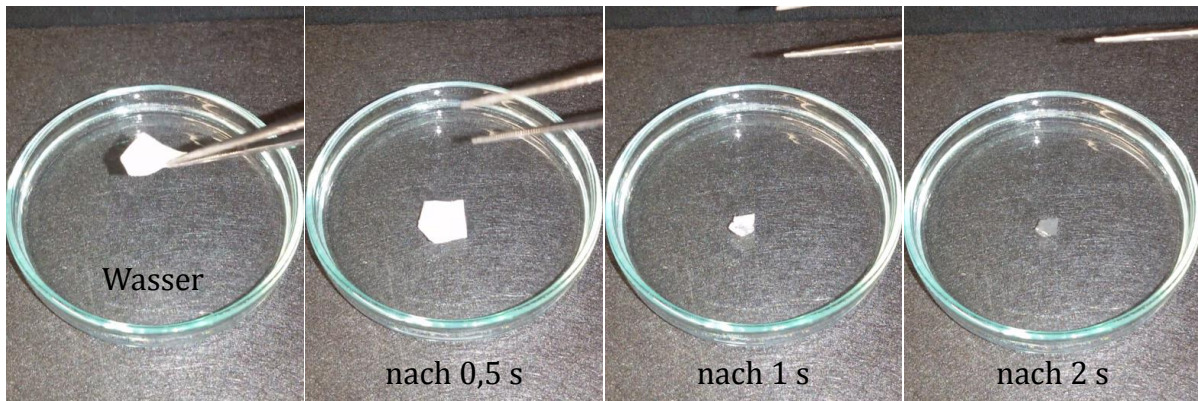


Abbildung 4.36: Vergleichsexperiment mit einer reinen PEO-Fasermatte bei Kontakt mit Wasser.

Die Desintegration der Fasermatte aus synthetisiertem Blockcopolymer ist daher nicht mit dem Verhalten der reinen PEO-Fasermatte vergleichbar. Um die Instabilität der Fasern bei Kontakt mit Wasser weiter zu untersuchen, wurden die desintegrierten Faserbruchstücke und Partikel weiter charakterisiert. Nach einem kurzen Durchmischen der Mischung aus desintegrierten Fasermatte und Wasser wurde die Partikelgrößenverteilung via dynamische Lichtstreuung ermittelt. Die Verteilung für unterschiedliche Streuwinkel ist in Abbildung 4.37 gezeigt. Der mittlere Partikelradius liegt bei etwa 100 nm. Dieser Radius entspricht dem Partikelradius innerhalb der Dispersion, wie er in Abbildung 4.33 gezeigt ist. Die Dispersion vor dem Elektrosplennen und die desintegrierte Fasermatte weisen nahezu gleiche Partikelverteilungen auf. Dies deutet darauf hin, dass die Partikelstruktur auch innerhalb der Fasern erhalten geblieben ist.

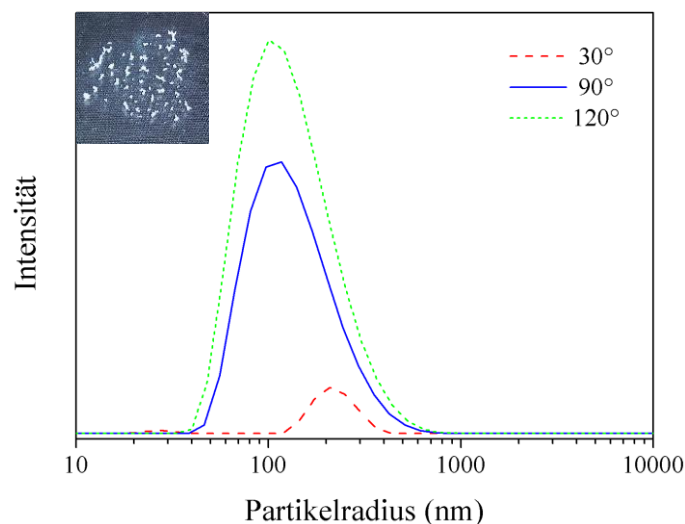


Abbildung 4.37: Partikelgrößenverteilung einer in Wasser aufgelösten Fasermatte des Blockcopolymers und PEO aus wässriger Dispersion ermittelt via DLS-Messung bei unterschiedlichen Streuwinkeln. Konzentration ca. 5 mg/10 mL.

Eine mögliche Erklärung für die ermittelten Partikelgrößen wäre eine innere Struktur der Fasern mit Polymerpartikeln des Blockcopolymers, welche in einer PEO-Matrix eingebettet sind. Um diese Hypothese zu untersuchen, wurden Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (TEM) gemacht, da diese einen Blick auf die innere Struktur der Faser ermöglichen. Zunächst wurden die reinen Fasern des Blockcopolymers betrachtet. Wie in Abbildung 4.38 gezeigt, ist keinerlei innere Struktur innerhalb der Faser erkennbar. Es liegt eine einheitliche Polymerphase vor.

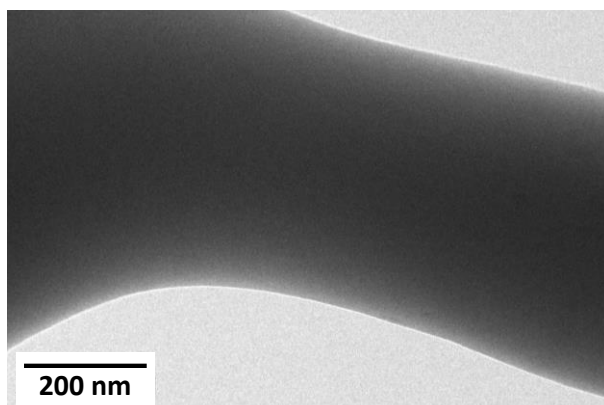


Abbildung 4.38: TEM-Aufnahme der hergestellten Fasern des synthetisierten Blockcopolymers und PEO aus wässriger Dispersion, ohne Anfärbung mit Osmiumtetroxid.

Die Analyse der reinen Fasern via TEM ergab keinen Hinweis auf eine innere Struktur. Die hergestellten Fasern bestehen aus dem synthetisierten Blockcopolymer und PEO. Durch gezielte Änderungen des Kontrastverhaltens dieser Materialien soll der Aufbau der Fasern deutlicher werden. Die freien Doppelbindungen im Blockcopolymer können dazu mit Osmiumtetroxid (OsO_4) reagieren, was zu einer erhöhten Kontrastierung im TEM-Bild führt. Dadurch können mögliche Domänen mit Doppelbindungen sichtbar werden. Eine TEM-Aufnahme von mit OsO_4 behandelten Fasern ist in Abbildung 4.39 gezeigt. Vergleichend mit den unbehandelten Fasern in Abbildung 4.38 zeigen sich nun kleine dunkle Domänen innerhalb der Faser. Diese Bereiche sind über die gesamte Faser verteilt und weisen keine geordnete Struktur auf.

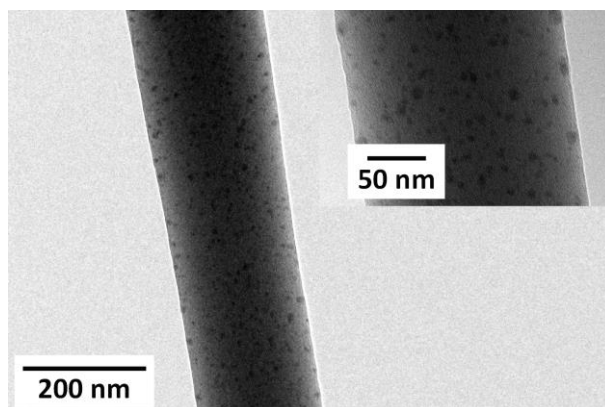


Abbildung 4.39: TEM-Aufnahme der hergestellten Fasern des synthetisierten Blockcopolymers und PEO aus wässriger Dispersion, angefärbt mit Osmiumtetroxid.

Osmiumtetroxid bindet beim Anfärben an die freien Doppelbindungen der Polymerkette. Das angelagerte Osmium streut die Elektronen während der TEM-Analyse und verringert so die Transmission im TEM-Bild, der Bereich erscheint dunkler. Da die Doppelbindung nur ein sehr kleiner Teil der gesamten Polymerkette einnimmt, müssen mehrere Doppelbindungen sich demnach akkumulieren um diese Domänen zu generieren. Dies lässt den Schluss zu, dass sich bei Elektrospinnen keine einheitliche Faser ausbildet, sondern eine PEO-Faser mit kleinen Blockcopolymerpartikeln im Inneren. Eine schematische Darstellung dieser Anordnung als Interpretation der TEM-Aufnahmen ist in Abbildung 4.40 gezeigt. Die einheitlich gefärbte Faser (A) entspricht der gemischten Faser, die untere Faser (B) zeigt den möglichen inneren Aufbau mit Polymerpartikeln, die wiederum im Inneren kleine Domänen mit Doppelbindungen aufweisen.

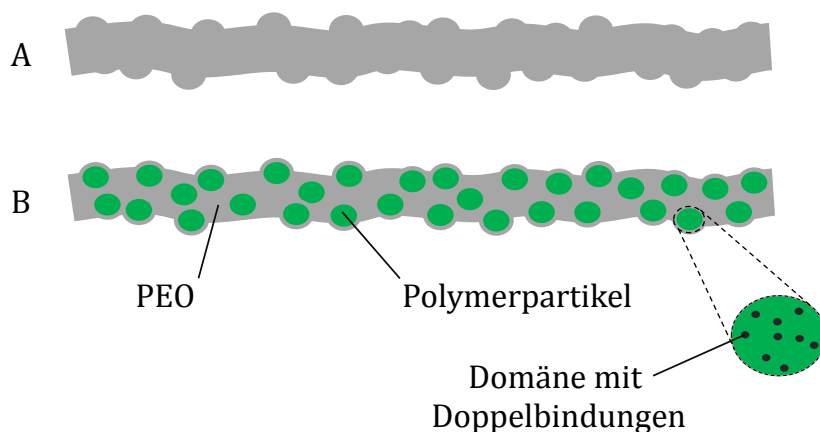


Abbildung 4.40; Schematische Darstellung der Interpretation der TEM-Aufnahmen zur inneren Struktur der Fasern hergestellt aus Dispersion. A: äußere Ansicht der Faser, B: Blick in das Faserinnere mit Polymerpartikel in einer PEO-Matrix.

Eine inhomogene Struktur im Inneren der Faser würde auch das Aussehen der Faseroberfläche im Rasterelektronenmikroskop erklären. Eine solche Aufnahme, wie in Abbildung 4.41 gezeigt, ist deutlich eine inhomogene Faserstruktur zu erkennen.

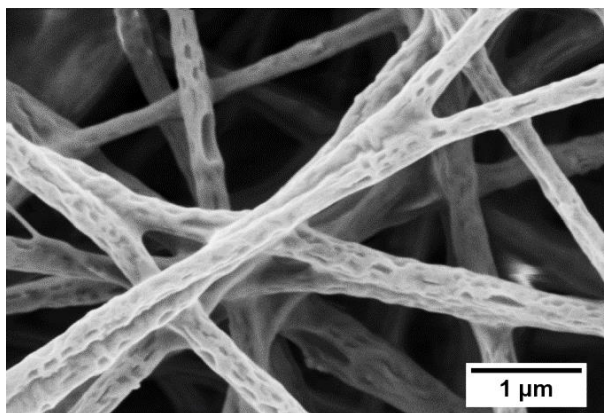


Abbildung 4.41: REM-Aufnahme von elektrogesponnen Fasern aus wässriger Dispersion.

4.3.4 Mögliche Anwendungsmöglichkeiten der instabilen Fasern

Die Instabilität der Faser kann für unterschiedliche Anwendungen eingesetzt werden. Elektrogesponnene Fasern werden unter anderem bereits für die orale Freisetzung von Wirkstoffen verwendet. Dabei werden aktuell wasserlösliche Polymere eingesetzt. Die Fasern werden dabei während der Herstellung mit dem Wirkstoff beladen. Auf der Zunge löst sich das Polymer auf und der Wirkstoff wird freigesetzt.^[95] Aufgrund der schnellen Desintegration könnten die im Rahmen dieser Dissertation entwickelten Fasern für eine solche Anwendung ebenfalls sehr gut eingesetzt werden. Die Freisetzung von integrierten Wirkstoffen wurde direkt bei Kontakt mit Wasser oder z.B. Speichel im Mund erfolgen.

Eine weitere Möglichkeit wäre das gezielte Einspinnen von empfindlichem Obst. Die Fasern haften an der Oberfläche und schützen das Obst vor Insektenbefall. Vor dem Verzehr kann die Schutzhülle durch Wasser wieder abgewaschen werden, sodass das Obst zum Verzehr geeignet wäre. Die Anwendbarkeit dieser Möglichkeit wurde für Weintrauben getestet und ist in Abbildung 4.42 gezeigt. Zunächst liegen die Weintrauben unbesponnen vor (1. Bild). Nach dem Spinnen ist eine weiße Faserschicht auf der Traubenoberfläche zu erkennen (2.). Rinnt nun ein Wasserstrahl über die Trauben, so desintegrieren die Fasern durch den Kontakt mit Wasser (3.-7.). Durch das Wasser werden entstehende Faserbruchstücke und Partikel abgespült, sodass die Weintrauben am Ende wieder unbesponnen vorliegen (8.).

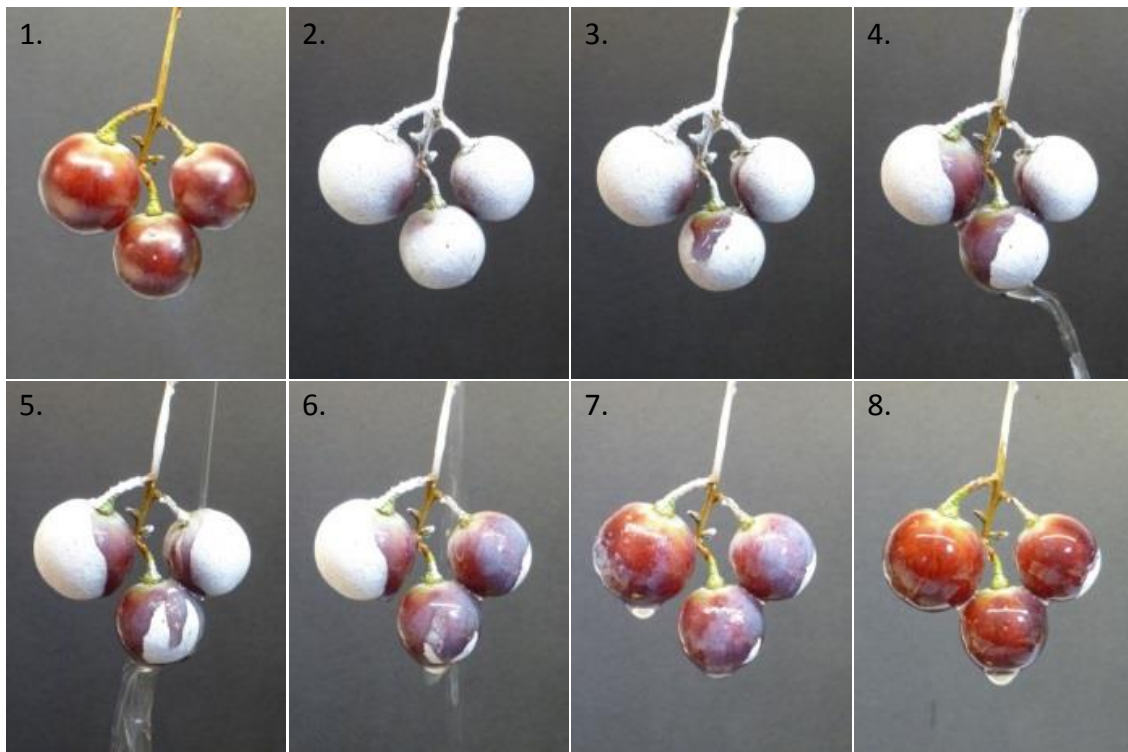


Abbildung 4.42: Elektrogesponnene Schutzhülle aus Nanofasern auf Weintrauben: 1. Unbesponnene Trauben, 2. Trauben mit elektrogesponnenen Fasern als Schutzschicht, 3.-7. schrittweise Desintegration der Fasern bei Kontakt mit Wasser, 8. abgespülte Trauben.

Die Kombination aus der Desintegration der Fasern und den adhäsiven Eigenschaften des Polymers ermöglicht eine weitere potenzielle Anwendung. Die Fasern könnten auf der Rückseite einer Tapete aufgebracht werden, wie in Abbildung 4.43 gezeigt.

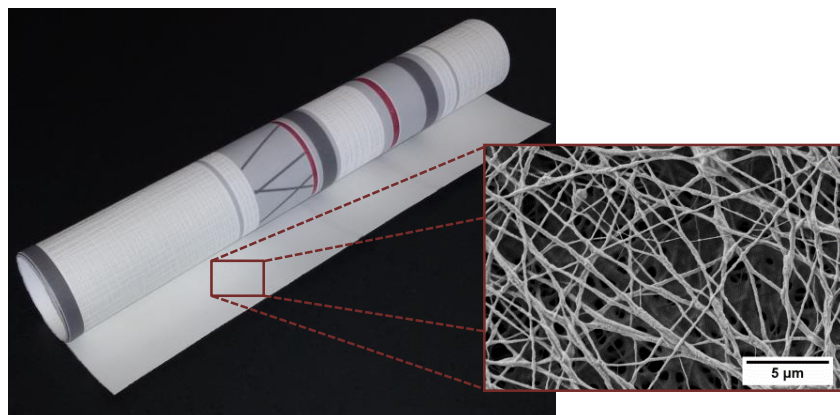


Abbildung 4.43: Anwendungsbeispiel für die Desintegration der Fasermatte in Kombination mit den adhäsiven Eigenschaften: Präparierte Tapete, welche auf eine feuchte Wand aufgebracht werden kann ohne die zusätzliche Auftragung einer Klesterschicht.

Die nach dem Elektrosponnen trockenen Fasern ermöglichen ein Aufrollen der Tapete, sodass die Lagerung und der Transport ohne Probleme erfolgen können. Zum Anbringen an die Wand reicht dann einfaches Wasser aus. Ein möglicher Ablauf eines Tapeziervorganges ist in

Abbildung 4.44 demonstriert. Das Wasser wird auf die Wand gesprüht, bis sie komplett nass ist. Dann kann die Tapete aufgebracht und ausgerichtet werden. Einfaches Andrücken der nun feuchten Tapete reicht aus um die Haftung aufzubauen. Im Anschluss kann die Tapete trocknen. Durch die Rückseitenbeschichtung der Tapete kann auf den Einsatz von Kleister verzichtet werden.

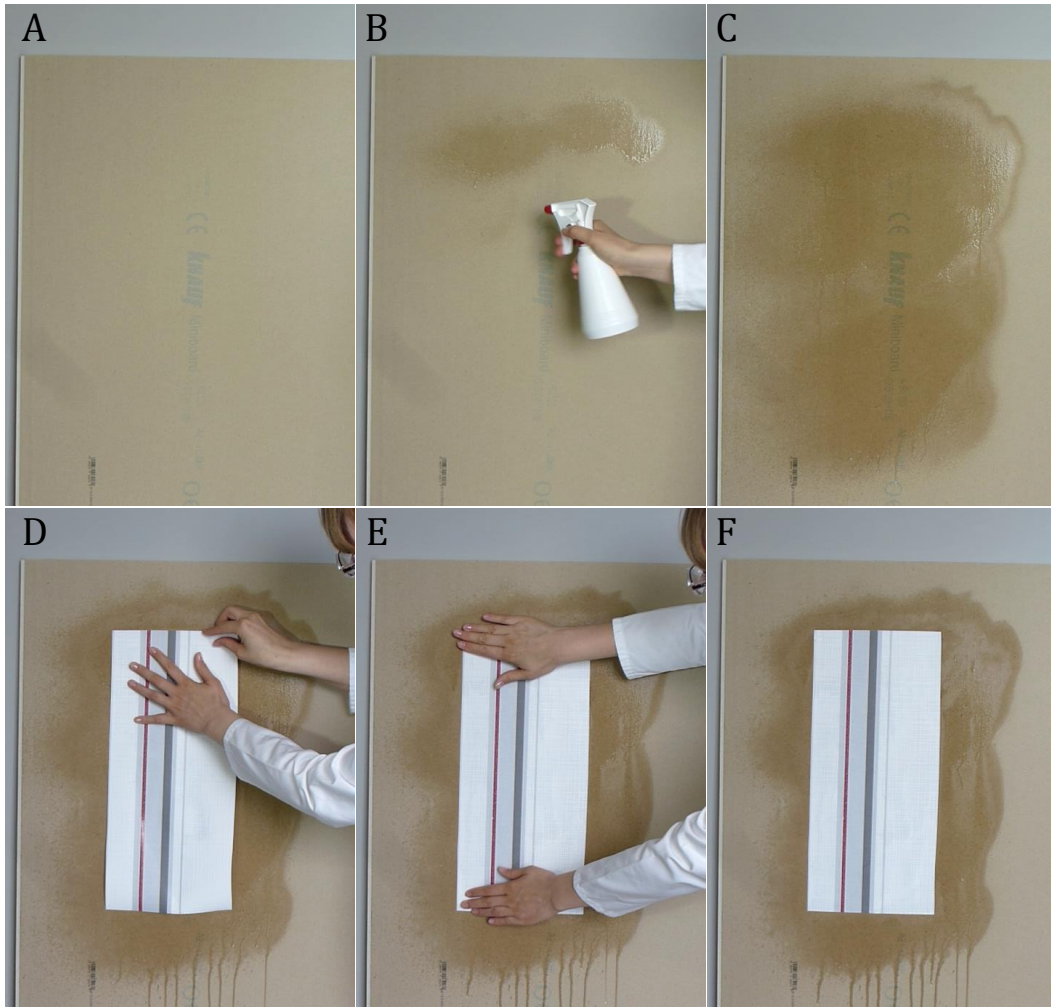


Abbildung 4.44: Anwendungsbeispiel der präparierten Tapete, welche ohne zusätzlichen Kleister auf eine Rigipsplatte aufgebracht wird. A: trockene handelsübliche Rigipsplatte; B: Anfeuchten der Platte mit Wasser; C: vollständig benetzte Oberfläche der Platte; D: Anbringen und Ausrichten der Tapete; E: Glattstreichen der Tapetenoberfläche; F: Trocknen.

4.3.5 Fazit und mögliche Anwendungsmöglichkeiten

Die Verarbeitung des synthetisierten Blockcopolymers via Elektrosponnen zu dünnen Fasern konnte ohne die Verwendung organischer Lösungsmittel aus wässriger Dispersion erfolgen. Unter Kontrolle der Umgebungsbedingungen, vor allem der Luftfeuchtigkeit, ließen sich kontinuierliche Fasern mit Durchmesser im Bereich von etwa 200 nm herstellen. Es zeigte sich jedoch eine unerwartete Instabilität bei Kontakt mit Wasser, wobei die Faserstruktur vollständig

zerstört wurde und kleinste Partikel entstanden. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre eine innere Struktur der Faser bestehend aus Blockcopolymer-Partikeln und einer PEO-Matrix. Hinweise hierfür zeigten sich in elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Diese Fasern sind daher für die geplante Anwendung im Pflanzenschutz der Weinrebe nicht geeignet, da sie bei Kontakt mit Regen oder auch bei austretendem Rebsaft desintegrieren würden und die Schutzwirkung des Wundverschlusses nicht mehr gegeben wäre. Die Instabilität der Faser kann jedoch für andere Anwendungen eingesetzt werden. Beispiele wie Schutzhüllen für empfindliches Obst gegen den Befall durch Fliegen oder auch die Beschichtung der Rückseiten von Tapeten für das kleisterfreie Anbringen wurden vorgestellt und getestet.

4.4 Elektrogesponnene Fasermatten als Wundverschluss für Weinpflanzen

Ziel der Forschungsarbeiten dieser Dissertation war neben den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Synthesearbeiten die Entwicklung eines elektrogesponnenen Wundverschlussmaterials für die Anwendung auf Weinreben. Wie bereits beschrieben entstehen durch den Rebschnitt offene Schnittflächen, durch die Krankheitserreger wie zum Beispiel Pilzsporen in die Weinrebe eindringen können. Diese Flächen sollen durch elektrogesponnene Fasermatten abgedichtet werden. Dieses Prinzip ist in Abbildung 4.45 demonstriert.



Abbildung 4.45: Weinrebe mit auf der Schnittfläche aufgebrachter elektrogesponnener Fasermatte. Verwendet aus Referenz [11] mit Genehmigung.

Da die Synthesearbeiten zu keinem stabilen polymeren Material für die Herstellung der Wundauflagen geführt haben, wurden kommerziell erhältliche Polymere für die folgenden Untersuchungen verwendet. Die Hauptaufgabe bestand darin die Prozessparameter für einen stabilen Elektrospleinn-Prozess zu entwickeln, um mögliche Wundauflagen aus dünnen Fasern herzustellen. Diese sollen für die Wundheilung atmungsaktiv sein und zudem eine kleinporige Struktur aufweisen, sodass das Eindringen von Pilzsporen und damit die Infektion der Weinrebe verhindert werden kann.

4.4.1 Elektrosplennene Fasermatten mit steigender Schichtdicke

Elektrosplennene Fasermatten weisen eine feinporige Struktur auf und stellen aufgrund der dünnen Fasern nur einen geringen Luftwiderstand dar. Sie werden daher als Filtermaterialien eingesetzt.^[47,96,97] Unter anderem beruht die Filtration dabei auf einer mechanischen Barriere für die zu filtrierenden Partikel. Dieses Konzept wurde als erster Ansatz für die Entwicklung eines Wundverschlusses getestet. Durch eine dicke Schicht elektrosplennener Fasern sollen die eindringenden Sporen festgehalten und so die Infektion der Wunde verhindert werden. Als Material wurde ein Polylactidglycolid (PLGA, *englisch*: poly(lactic-co-glycolic acid)) verwendet. Dieser Polyester wird aufgrund seiner biologischen Abbaubarkeit und der guten Biokompatibilität für eine Vielzahl von Anwendung unter anderem im medizinischen Bereich eingesetzt.^[71]

Im ersten Schritt sollten die Prozessparameter für eine stabile Verarbeitung des PLGA via Elektrosplennen zu dünnen Fasern gefunden werden. Neben dem Lösungsmittel und der Konzentration sind die Verarbeitungsparameter wie angelegte Spannung, Elektrodenabstand und Vorschub wichtig. Die Eigenschaften der Polymerlösung können zusätzlich durch Additive wie gelöste Salze beeinflusst werden. Zunächst sollte die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels erfolgen. Bei der Verwendung von Lösungsmitteln mit geringer dielektrischer Leitfähigkeit, wie z.B. Aceton oder Chloroform, konnte keine splennbare Lösung hergestellt werden. Die Polymerlösung wurde zwar an der Spinnöse durch die angelegte Spannung zur Gegenelektrode beschleunigt, es kam jedoch nicht zur Bildung von Fasern. Auch durch die Anpassung der Splennparameter wie angelegter Spannung, Elektrodenabstand und Vorschub der Polymerlösung konnte keine Verbesserung des Prozesses erzielt werden. Es wurden keine Fasern sondern nur Tropfen auf der Gegenelektrode abgeschieden. Dieser Prozess wird Elektrosplenn genannt. In weiteren Tests zeigte sich Dimethylformamid (DMF) aufgrund der besseren dielektrischen Leitfähigkeit als geeignetes Lösungsmittel für die Herstellung von Splennlösungen. Dennoch kam es auch bei der Verwendung von DMF und einer zu geringen Polymerkonzentration zum Elektrosplenn, wie die Mikroskop-Aufnahme in Abbildung 4.46 zeigt.

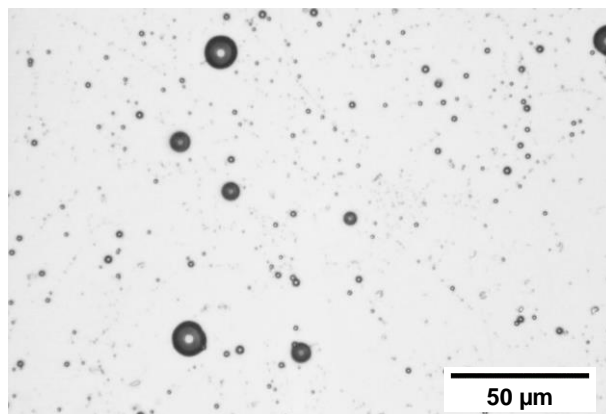


Abbildung 4.46: Mikroskop-Aufnahme der Polymertröpfchen durch Elektrospraying von PLGA aus DMF-Lösung mit einem Anteil von 15 Gew.-%.

Neben der Erhöhung der Polymerkonzentration wurde auch der Einsatz eines Spinnsalzes getestet. Dadurch wurde die Leitfähigkeit der Lösung zusätzlich erhöht, was einen Einfluss auf die Faserbildung hat. Als Salz wurde Tetraoctylammoniumbromid gewählt, da dieses aufgrund der aliphatischen Ketten in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Erste Erfolge zeigten sich bei einer Konzentration von 28 Gew.-% PLGA und einem Salzgehalt von etwa 0,25 Gew.-%. Hier wurden neben Tröpfchen auch kurze Faserfragmente auf der Gegenelektrode abgeschieden. Eine Mikroskop-Aufnahme dieser Mischung aus Tröpfchen und Fasern ist in Abbildung 4.47 gezeigt.

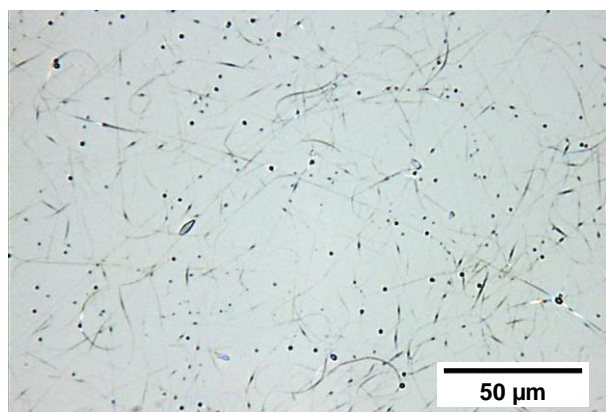


Abbildung 4.47: Mikroskop-Aufnahme von kurzen elektrogesponnenen PLGA-Fasern aus DMF-Lösung mit einem Anteil von 28 Gew.-% und 0,25 Gew.-% Tetraoctylammoniumbromid.

Die bisher getesteten Polymerkonzentrationen reichten lediglich zur Bildung von Fasersegmenten mit einer Länge von maximal 50 µm. Um längere Fasern zu erzeugen, wurde die Konzentration weiter erhöht. Ziel war eine ausreichende Verschlaufung der Polymerketten zu erzielen, was zur stabilen Bildung langer Fasern führt. Spinnversuche mit einem Polymeranteil von 45 Gew.-% zeigten eine bessere Faserbildung mit längeren Fasern, wie in Abbildung 4.48 gezeigt. Innerhalb der Fasern traten Verdickungen auf, Beads genannt. Dies konnte für die

Polymerlösung mit 45 Gew.-% PLGA auch durch die Anpassung der weiteren Parameter wie Spannung und Vorschub nicht verhindert werden.

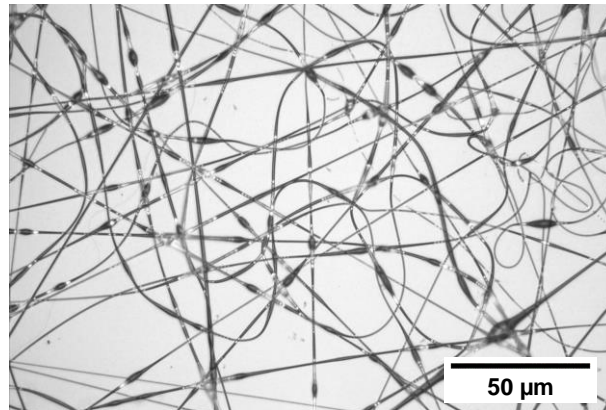


Abbildung 4.48: Mikroskop-Aufnahme der elektrogesponnenen Fasern von PLGA aus DMF-Lösung mit einem Anteil von 45 Gew.-%.

Ziel war es einen stabilen Elektrosponnprozess zu entwickeln, bei dem einheitliche Fasern erzielt werden. Dies erhöht die spätere Vergleichbarkeit der Faserproben, vor allem hinsichtlich Filtrationsleistung. Der Prozess wurde daher weiter optimiert. Durch eine weitere Erhöhung des Polymeranteils in der Spinnlösung konnte die Bead-Bildung verhindert und gleichmäßige Fasern hergestellt werden. Diese weisen einen mittleren Durchmesser von etwa 1,2 µm auf. Eine REM-Aufnahme der Fasern und die Verteilung der gemessenen Faserdurchmesser sind in Abbildung 4.49 gezeigt. Der Herstellungsprozess verläuft auch über einen längeren Zeitraum stabil und ist gut reproduzierbar, was die Vergleichbarkeit der produzierten Fasermatten für die zukünftigen Tests ermöglicht. Der zeitliche Stoffumsatz ist aufgrund des hohen Polymeranteils in der Lösung sehr hoch, wodurch die Herstellung größerer Fasermatten in relativ kurzer Zeit ermöglicht wird.

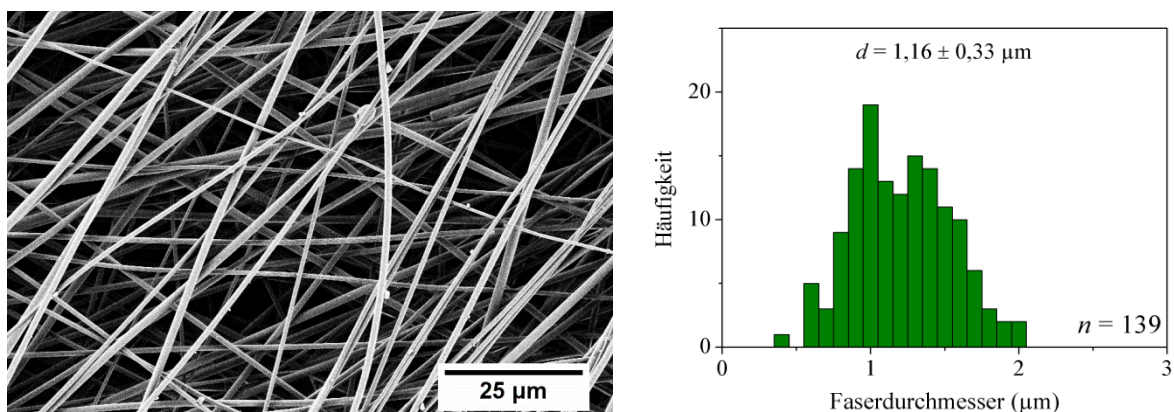


Abbildung 4.49: REM-Aufnahme und Faserdurchmesser von elektrogesponnenen PLGA-Fasern aus DMF-Lösung mit einem Anteil von 51 Gew.-%.

Mit den ermittelten Prozessparametern, die in Tabelle 4.8 zusammengestellt sind, konnten nun unter reproduzierbaren Bedingungen Fasermatten aus PLGA für die weiteren Filtrationstests

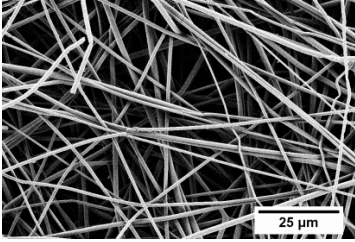
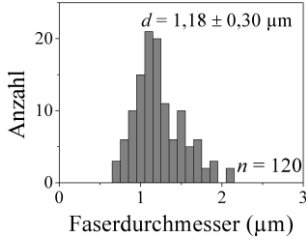
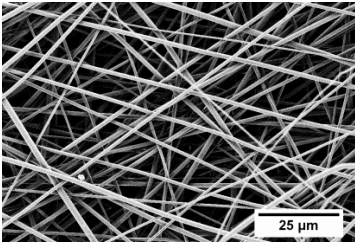
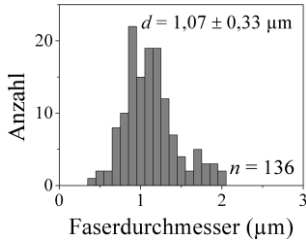
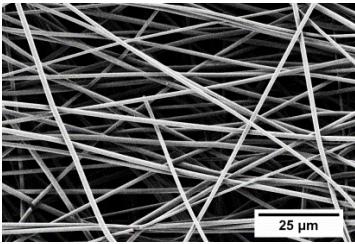
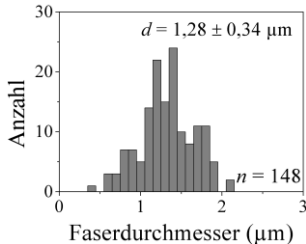
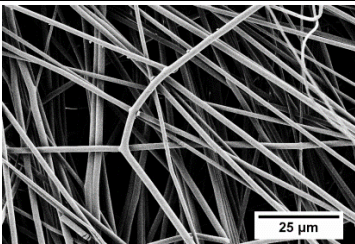
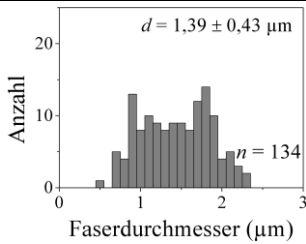
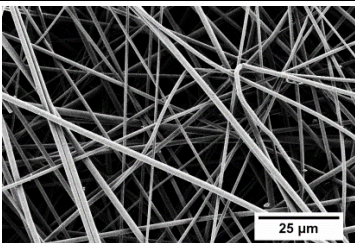
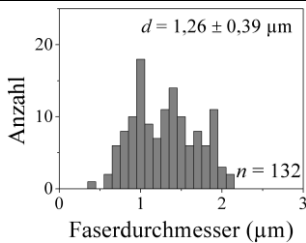
hergestellt werden. Um große gleichmäßige Faserproben zu erzielen, wurde eine rotierende und seitlich translatierende Rolle als Gegenelektrode verwendet. Details der apparativen Anordnung sind im experimentellen Teil in Kapitel 8.4.1 zu finden.

Tabelle 4.8: Ermittelte Parameter zum Herstellen von homogenen PLGA-Fasern für Filtrationstests.

Parameter	
Polymeranteil	51 Gew.-%
Lösungsmittel	DMF
Vorschub	1,1 mL/h
Kanülendurchmesser	0,6 mm
Spannung	+15 kV bzw. -0,5 kV
Elektrodenabstand	20 cm
Relative Luftfeuchte	30 %
Temperatur	22 °C

Die Faserproben für Filtrationstests sollten eine unterschiedliche Schichtdicke aufweisen. Dadurch sollte überprüft werden, ob auf mechanische Weise eine Barrierefunktion gegenüber Pilzsporen erzeugt werden kann. Die Spindauer wurde zwischen 2 h und 24 h variiert um die Schichtdicke zu erhöhen. Aufgrund des homogenen Spinnprozesses sind unter den gewählten Bedingungen aus Tabelle 4.8 einheitliche Fasermatten entstanden. Diese weisen im Rahmen der Messgenauigkeit einheitliche Faserdurchmesser von etwa 1,1 bis 1,4 µm auf. REM-Aufnahmen und die Verteilungen der Durchmesser für die einzelnen Faserproben sind in Tabelle 4.9 zusammengestellt.

Tabelle 4.9: REM-Aufnahmen, Faserdurchmesser und Porengrößenverteilung der PLGA-Fasermatten mit unterschiedlichen Spindauern. Verwendet aus Referenz [11] mit Genehmigung.

Probe	Spindauer	REM-Aufnahme	Faserdurchmesser
PLGA_a	2 h		
PLGA_b	4 h		
PLGA_c	8 h		
PLGA_d	16 h		
PLGA_e	24 h		

Analytik der hergestellten Faserproben

Bevor die Filtrationsleistung der hergestellten Fasermatten analysiert wurde, mussten die grundlegenden Eigenschaften der Proben ermittelt werden. Dazu zählte zunächst das Flächengewicht, also die Masse Polymer pro Fläche. Die Bestimmung erfolgte durch Wägung von Fasermattenproben, welche durch Ausstanzen mittels Lochseisen eine genaue Größe auswiesen.

Das Flächengewicht steigt, wie in Abbildung 4.51 gezeigt, linear mit der Spinddauer an, ein Indiz für den konstanten Spinnvorgang.

Aus REM-Aufnahmen des Querschnitts wurde zudem die Schichtdicke der Fasermatten ermittelt. Bei Raumtemperatur waren die Fasermatten sehr flexibel, sodass sie sich beim Schneiden zusammendrückten und keine genaue Bestimmung der Schichtdicken erfolgen konnte. Daher wurden die Faserproben zunächst mit flüssigem Stickstoff gekühlt und die Matte dann mit einer scharfen Rasiermesser Klinge geschnitten. Es wurden REM-Aufnahmen der Schnittflächen unter Verwendung einer Halterung zur vertikalen Positionierung der Probe gemacht. Pro Fasermatte wurde die Schichtdicke an mindestens fünf Stellen gemessen und gemittelt. Ein Beispiel eines Querschnittes einer Fasermatte ist in Abbildung 4.50 gezeigt.

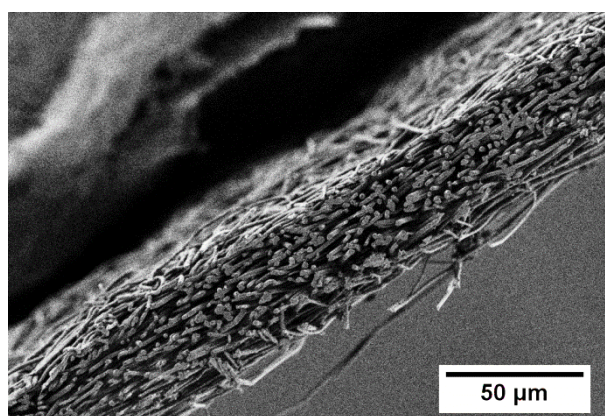


Abbildung 4.50. REM-Aufnahme des Querschnittes der Fasermatte PLGA_a. Die gemittelte Faserschichtdicke beträgt $34 \pm 3 \mu\text{m}$. Im oberen Bereich ist die Halterung zur vertikalen Fixierung der Probe im REM-Mikroskop zu erkennen.

Da sich die Fasern beim Elektrosponnen schichtartig übereinander legen, steigt auch die Schichtdicke mit der Spinddauer an. Der lineare Zusammenhang von der Spinddauer ist in Abbildung 4.51 gezeigt. Es konnten neben dünnen Fasermatten auch sehr dicke Materialien mit über $220 \mu\text{m}$ Schichtdicke hergestellt werden. Durch eine dicke Faserschicht soll eine mechanische Barrierefunktion erreicht werden, sodass in der möglichen Anwendung ein Wundverschluss auf Weinreben undurchlässig gegenüber Pilzsporen ist.

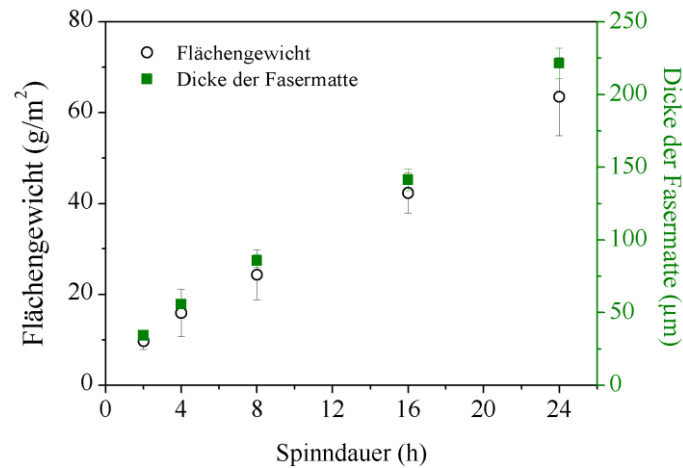


Abbildung 4.51: Auswirkung der Spinddauer auf Flächengewichte und Dicke der Fasermatten aus PLGA für Filtrationstests.

Ein weiterer Parameter bei der Betrachtung von Materialien für Filtrationszwecke ist die Porengröße. Eine wichtige Größe ist die Hauptporengröße (engl. mean flow pore size). Daneben ist auch die Verteilung der Porengröße von Bedeutung, da für einen geplanten Anwendungszweck als Wundverschluss im Weinbau die größte Pore die leichteste Stelle ist, an dem z.B. eine Pilzspore durch das Material dringen könnte. Die Größe der Hauptporen der hergestellten Fasermatten und die einzelnen Porengrößenverteilungen für jede Fasermatte sind in Tabelle 4.10 gezeigt. Vergleichend sind die Porengrößen für die untersuchten Fasermatten aus PLGA in Abbildung 4.52 aufgezeigt. Die Fehlerbalken stellen dabei die Bereiche der ermittelten Verteilungen dar.

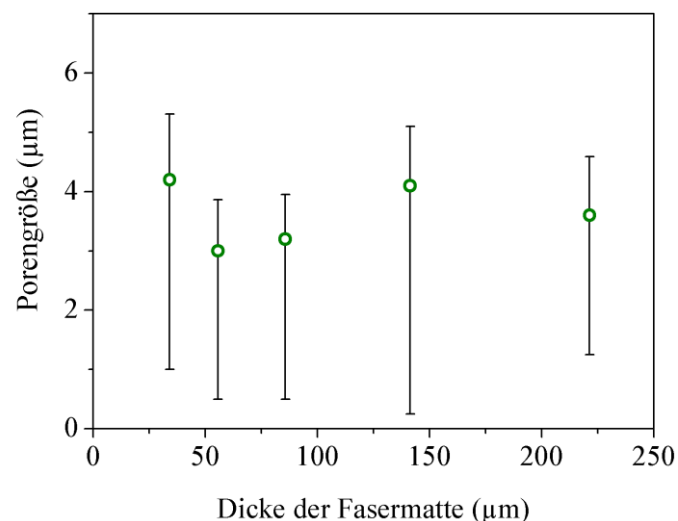
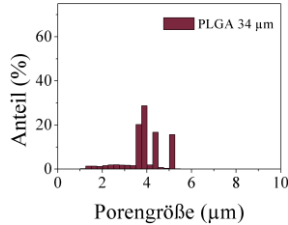
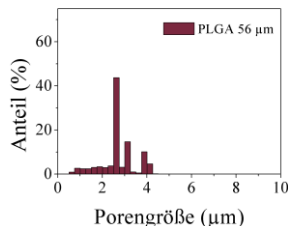
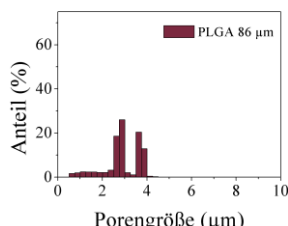
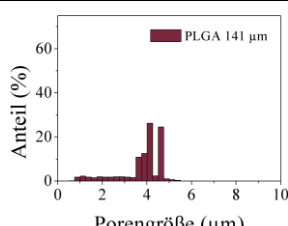
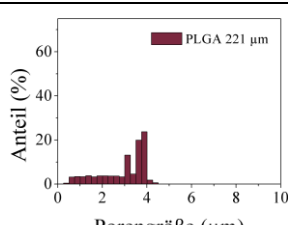


Abbildung 4.52: Durch Porometrie ermittelte Porengröße der PLGA-Faserproben für Filtrationstests, gezeigt ist die Hauptporengröße (mean flow pore size). Die Fehlerbalken stellen den Bereich der ermittelten Porengrößen dar und nicht die Standardfehler.

Tabelle 4.10: Schichtdicke und ermittelte Hauptporengröße sowie Porengrößenverteilung der PLGA-Fasermatten für Filtrationstests. Verwendet aus Referenz [11] mit Genehmigung.

Probe	Schichtdicke	Hauptporengröße	Porengrößenverteilung
PLGA_a	$34 \pm 3 \mu\text{m}$	$4,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$	
PLGA_b	$56 \pm 2 \mu\text{m}$	$3,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$	
PLGA_c	$86 \pm 4 \mu\text{m}$	$3,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$	
PLGA_d	$141 \pm 7 \mu\text{m}$	$4,1 \pm 0,3 \mu\text{m}$	
PLGA_e	$221 \pm 10 \mu\text{m}$	$3,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$	

Erwartet war eine Reduzierung der Porengröße mit steigender Faserschichtdicke. Abbildung 4.52 zeigte die Hauptporengröße mit zunehmender Dicke der Fasermatte. Es ist jedoch keine Tendenz erkennbar. Die Hauptporengröße der dünnsten und der dicksten analysierten Fasermatte unterscheiden sich nur geringfügig. Die Werte der Porengrößenverteilungen reichen je nach Fasermatte von 0,25 bis 5,25 μm . Bei einer Anwendung als Wundverschluss auf Weinreben müssen Pilzsporen abgehalten, die eine Größe von 1 bis 5 μm aufweisen. Eine Abschätzung der Filtrationsleistung aufgrund der ermittelten Porengrößen ist demnach nicht möglich, daher muss die Anwendbarkeit gezielt getestet werden.

4.4.2 Filtrationseigenschaften und Durchlässigkeitstest mit Esca-Sporen

Bevor die Anwendbarkeit mit echten Pilzsporen getestet wurde, sollte eine erste Untersuchung zunächst unter Laborbedingungen mit Testpartikeln erfolgen. Dazu wurde ein Filterprüfstand eingesetzt. Details dazu sind in Kapitel 8.1 aufgeführt. Die Filterprobe wurde in den Luftstrom mit kleinen Aerosolpartikeln eingebracht und die Partikelgrößenverteilung vor und nach dem Filter ermittelt. Aus diesen Werten konnte die Filtrationseffizienz berechnet werden. Durch den Aerosolgenerator konnten Partikel im Größenbereich von 0,2 bis 2,0 μm reproduzierbar generiert werden. Daher wurde dieser Bereich für die Bestimmung der Filtrationseffizienz verwendet. Zudem weisen die Pilzsporen, welche in einer späteren Anwendung als Wundverschlussmaterial aus der Luft gefiltert werden sollen, eine Größe von etwa 1 bis 5 μm auf, sodass der Test im Labor gute Hinweise hinsichtlich der Anwendbarkeit geben kann.

Die Ergebnisse des Filtrationstests für die PLGA-Fasermatten mit unterschiedlichen Schichtdicken sind in Abbildung 4.53 gezeigt. Für die dünneren Fasermatten mit 34 und 56 μm Schichtdicke ist eine deutlich nachlassende Filtrationseffizienz bei sinkender Partikelgröße erkennbar. Während Partikel bis 1 μm nahezu vollständig aus dem Luftstrom herausgefiltert werden, sinkt dieser Anteil bei den kleinsten Partikel mit 0,2 μm Größe auf etwa 80 %. Für die dickeren Fasermatten ab 86 μm Dicke ergaben die Messungen eine Filtrationseffizienz von 100 % für alle analysierten Partikel. Da die Pilzsporen, welche Esca auslösen, größer sind als die unter Laborbedingungen gefiltereten Partikel, werden die Fasermatten mit einer Schichtdicke von 86 μm und mehr als geeignete Wundverschlussmaterialien mit einer guten Barrierefunktion gegen Pilzsporen eingestuft.

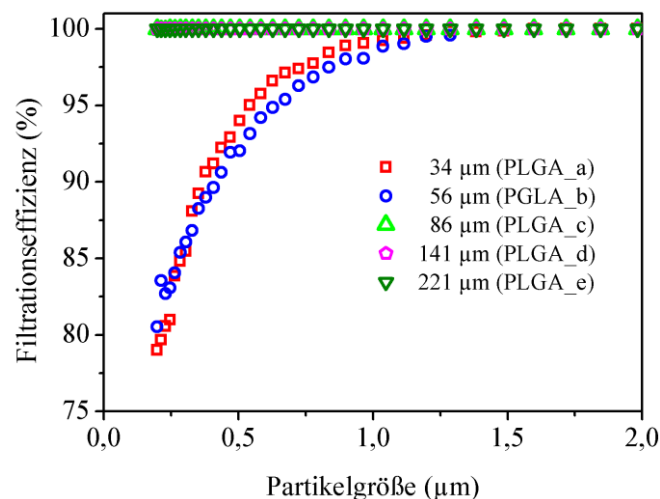


Abbildung 4.53: Filtrationseffizienz der PLGA-Fasermatten unterschiedlicher Schichtdicken im Filtertest bei Aerosolpartikeln.

Die PLGA-Fasermatten wurden daher in Filtrationstests mit echten Pilzsporen eingesetzt. Dazu wurden die Fasermatten auf ein Nährmedium gelegt und einige Tropfen Sporensuspension auf

die Fasern aufgebracht. Es wurde die Anzahl der Sporen, welche durch die Matten durchdringen können und auf dem Nährmedium wachsen, ermittelt. Details zum Durchlässigkeitstest sind in Kapitel 8.1 aufgeführt. Es wurde zwischen Sporen und Keimschläuchen unterschieden, Sporen können direkt durch die Fasermatte hindurchdringen, die gewachsenen Pilzkolonien auf dem Nährmedium wurden nach 24 h gezählt. Keimschläuche wachsen auf der Fasermatte und langsam durch sie hindurch. Die Pilzkolonien, die durch Keimschläuche entstanden sind, werden nach 72 h ausgezählt. Diese beiden Fälle entsprechen einer direkten Kontamination und einer schleichenden Infektion durch langfristigen Kontakt.

Abbildung 4.54 zeigt die Barrierefunktion gegenüber Pilzsporen und Keimschläuchen in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Fasermatte. Tendenziell ist eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Tests mit Aerosolpartikeln erkennbar. Für die dünneren Fasermatten ergibt sich eine eingeschränkte Barrierefunktion. Die Fasermatte mit 34 µm Schichtdicke kann 77 % der Sporen und 67 % der Keimschläuche aufhalten. Demnach gelangt etwa jede dritte Spore durch diese Fasermatte und kann zu einer Infektion der Weinrebe führen. Erst dickere Fasermatten ab einer Schichtdicke von 86 µm zeigen Effizienzen von annähernd 100 % bezüglich der Pilzsporen. Eine Barrierefunktion gegenüber den durchwachsenden Keimschläuchen erscheint schwieriger. Hier erzielt erst eine Fasermatte mit 141 µm eine Effizienz von über 95 %. Diese Fasermatten können die Infizierung der Wundflächen durch Pilzsporen stark reduzieren. Eine hundertprozentige Barrierefunktion gegenüber Pilzsporen und durchwachsenden Keimschläuchen stellte dennoch keine der hergestellten Fasermatten aus PLGA dar. Dies widerspricht den Ergebnissen aus dem Test am Filterprüfstand mit Aerosolpartikeln, wo mehrere Fasermatten eine Filtrationsleistung von 100 % aufwiesen. Es zeigt sich demnach, dass die Tests unter Laborbedingung zwar eine gute Abschätzung über die Filtrationsleistung ermöglichen, die Ergebnisse aber nicht direkt auf die Filtration der Sporen übertragbar sind. Es handelt es sich um aktive Mikroorganismen, die sich aufgrund ihrer Bewegungsfreiheit anders verhalten als Testpartikel.

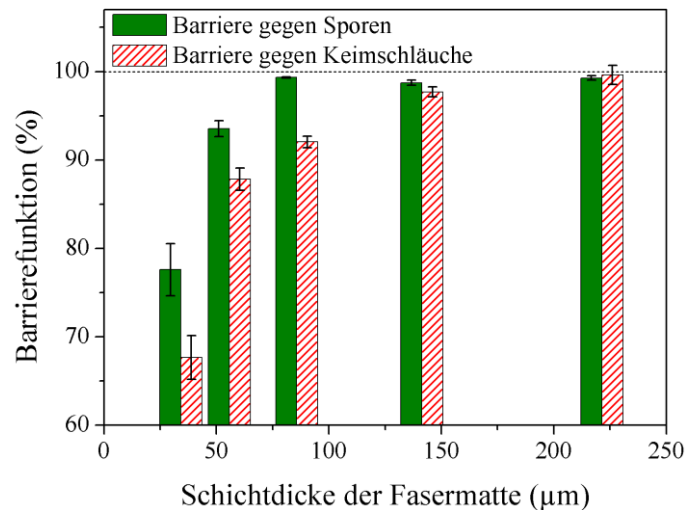


Abbildung 4.54: Ergebnisse des Durchlässigkeitstest von PLGA-Fasermatten unterschiedliche Schichtdicke mit Esca-Pilzsporen.

Für eine optimale Anwendung als Wundverschlussmaterial wäre eine hundertprozentige Barrierefunktion gegenüber Pilzsporen und Keimschläuchen notwendig, sodass die Esca-Infektion effektiv verhindert würde. Dieses Ziel konnte mit den unterschiedlich dicken PLGA-Fasermatten durch einen rein mechanischen Filtrationsansatz nicht erzielt werden.

4.4.3 Elektrogesponnene Fasermatten mit antimikrobieller Wirkung

In Testexperimenten konnte der Anteil der Sporen, die eine PLGA-Fasermatte durchdringen konnten, stark reduziert werden. Eine vollständige Barrierefunktion gegenüber Pilzsporen konnte jedoch auch bei sehr dicken Fasermatten nicht erzielt werden. Daher wurde das bisherige System erweitert. Durch die mechanische Barriere der Fasern sollen die Sporen abgefangen werden und dann, wie in Abbildung 4.55 schematisch dargestellt, durch einen antimikrobiellen Wirkstoff innerhalb der Fasern abgetötet werden.

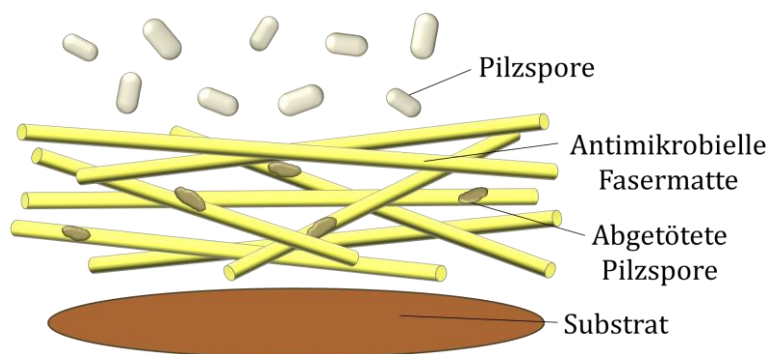


Abbildung 4.55: Schematische Darstellung der Barrierefunktion einer antimikrobiellen Fasermatte: Die Pilzsporen werden beim Durchdringen der Matte durch die antimikrobielle Wirkung abgetötet.

Um antimikrobielle Fasern herzustellen wurde ein Polymergemisch aus Polyhexamethylen-guanidin (PHMG) und Poly(butylengadipate-*co*-terephthalat) (PBAT) verwendet. Dadurch erfolgt nicht nur der Einbau eines antimikrobiellen Wirkstoffs in die Fasern, sondern die Fasern werden durch die Wahl des Polymers selbst antimikrobiell. PHMG zeigte bereits in mehreren Untersuchungen antimikrobielle Eigenschaften. Die Aktivität beschränkt sich dabei nicht auf Bakterien, auch das Wachstum von Pilzen wird durch PHMG verhindert.^[98–100] Aufgrund der geringen mechanischen Stabilität von PHMG wurde zur Herstellung der Fasern ein Polymerblend mit PBAT verwendet. PBAT ist unter anderem unter dem Trivialnamen Ecoflex® vertriebenes Copolymer und wird für verschiedene Anwendung wie Folien und Verpackungen eingesetzt.^[74] Durch Extrusion dieser beiden Materialien konnte ein Blend erzeugt werden, in dem die Komponenten homogen miteinander verbunden sind. Die Strukturen der beiden Komponenten sind in Abbildung 4.56 gezeigt. Trotz der antimikrobiellen Wirkung des Guanidins ist die Abbaubarkeit des Blends in Kompost gegeben.^[101] Um die Auswirkungen des PHMG auf die Filtrationsleistung gegenüber Pilzsporen zu erkennen und Nebeneffekte des PBATs auszuschließen, wurde für die weiteren Untersuchungen neben dem Blend auch das reine PBAT eingesetzt.

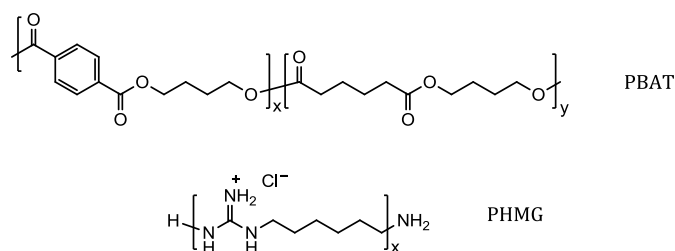


Abbildung 4.56: Struktur des antimikrobiellen Polymerblends aus PBAT und PHMG.

Für die Herstellung von elektrogesponnen Fasern aus PBAT und dem Blend PBAT/PHMG mussten jeweils geeignete Spinnparameter ermittelt werden. Zunächst wurde dies für den Blend durchgeführt. Durch die Mischung zweier sehr unterschiedlicher Polymere ist die Wahl des Lösungsmittels erschwert. PBAT ist aufgrund der Polyesterstruktur mit aliphatischen und aromatischen Einheiten in eher unpolaren Lösungsmitteln löslich. PHMG hingegen ist ein sehr polares Polymer, welches zudem in Form des Hydrochlorid-Salzes mit geladenen Gruppen vorliegt. Daher ist es nur in polaren Lösungsmitteln gut löslich. Als geeignetes Lösungsmittel für beide Komponenten eignete sich nur Hexafluorisopropanol (HFIP). Dieser fluoriierte Alkohol kann sowohl sehr polare als auch unpolare Komponenten lösen. Nachteilig bei der Verwendung von HFIP ist die stark reizende und gesundheitsschädliche Wirkung. Daher wurde für das reine PBAT auf den Einsatz von HFIP verzichtet. Hier konnte stattdessen eine Mischung aus Ameisensäure und Chloroform verwendet werden. PBAT ist in Chloroform gut löslich, Ameisensäure, als polare Komponente, ermöglicht eine gute Spinnbarkeit der Mischung. Die

weiteren Spinnparameter, wie Konzentration, Vorschub und angelegte Spannung, wurden optimiert, sodass ein kontinuierlicher Prozess zur Herstellung von Nanofasern erzielt wurde. Alle Parameter sind in Tabelle 4.11 zusammengestellt. Auch bei der Herstellung dieser Fasern wurde die bereits für die PLGA-Faserproben verwendete Espinning-Anordnung mit rotierender und translatierender Rolle als Gegenelektrode verwendet (siehe Kapitel 8.4.1, Abbildung 8.2).

Tabelle 4.11: Parameter zum Herstellen von PBAT- und PBAT/PHMG-Fasern für Filtrationstests.

Parameter	PBAT-Fasern	PBAT/PHMG-Fasern
Polymeranteil	12 Gew.-%	10 Gew.-%
Lösungsmittel	Ameisensäure/ CHCl_3 (2/1)	HFIP
Vorschub	1,1 mL/h	1,1 mL/h
Kanüldurchmesser	0,6 mm	0,6 mm
Spannung	+18 kV bzw. -1 kV	+20 kV bzw. -1 kV
Elektrodenabstand	20 cm	20 cm
Relative Luftfeuchte	30 %	25-30 %
Temperatur	22 °C	23 °C

Eine REM-Aufnahme der hergestellten reinen PBAT-Fasern und das Histogramm der gemessenen Faserdurchmesser sind in Abbildung 4.57 gezeigt. Es wurden einheitliche Fasern erzielt. Der Faserdurchmesser variiert nur minimal und liegt bei $0,31 \mu\text{m}$.

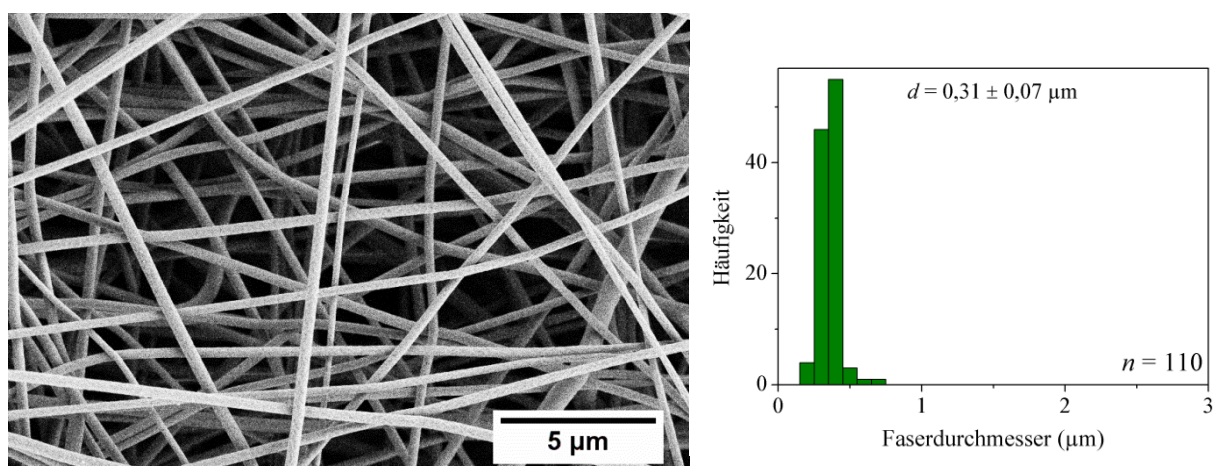


Abbildung 4.57: REM-Aufnahme und Verteilung der Faserdurchmesser von PBAT-Fasern aus Ameisensäure/Chloroform-Lösung.

Auch aus dem antimikrobiellen Blend PBAT/PHMG wurden Fasern erzeugt. Auf der REM-Aufnahme in Abbildung 4.58 sind neben den Hauptfasern sehr feine Nanonetze mit Durch-

messer im Bereich weniger Nanometer sichtbar. Der Effekt der Aufspaltung zu sehr feinen Nano-Strukturen ist bereits in der Literatur beschrieben. Er tritt bei speziellen Kombinationen der Elektrospleinn-Bedingungen, wie angelegte Spannung, Elektrodenabstand und relative Luftfeuchtigkeit, auf.^[102] Die Verteilung der Faserdurchmesser der Hauptfasern ist ebenfalls in Abbildung 4.58 gezeigt. Im Durchschnitt liegt der Faserdurchmesser bei 0,47 μm .

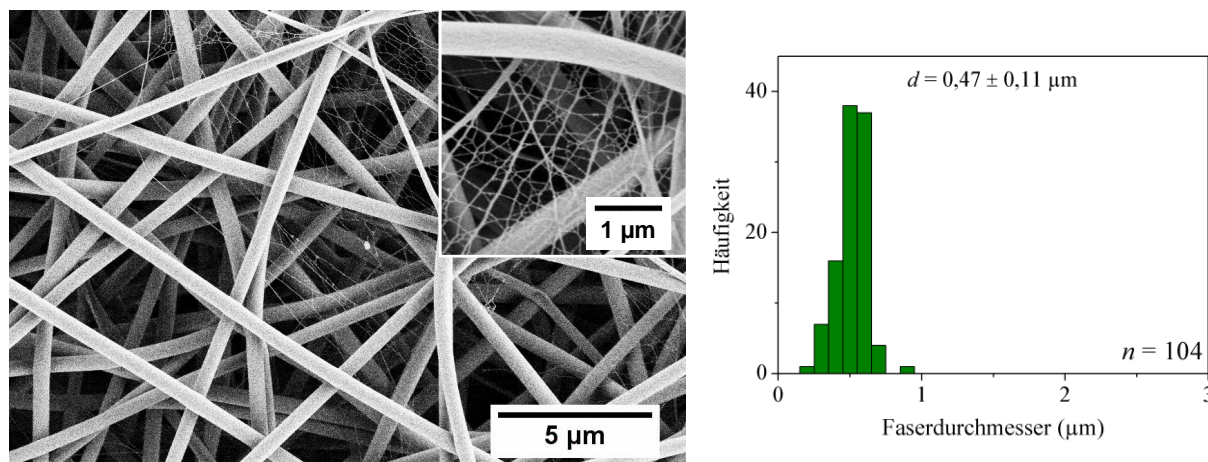
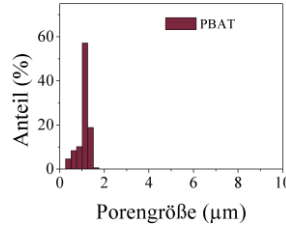
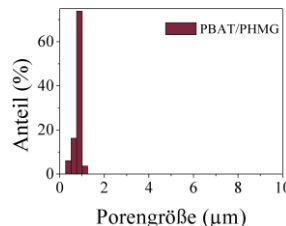


Abbildung 4.58: REM-Aufnahmen und Verteilung der Faserdurchmesser von elektrogesponnenen PBAT/PHMG-Fasern aus HFIP-Lösung.

Ohne die Betrachtung der feinen Nanonetze wiesen die Fasermatten aus PBAT und dem Blend PBAT/PHMG vergleichbare Faserdurchmesser auf, jedoch kleinere als die zuvor analysierten PLGA-Proben. Durch die feineren Fasern verringert sich der Abstand der Fasern zueinander, was einer Verringerung der Porengröße entspricht. Die Porengrößen der neuen Fasermatten sind in Tabelle 4.12 aufgeführt. Analog zu den PLGA-Ergebnissen variierte sie auch für PBAT beziehungsweise das PBAT/PHMG-Blend in einem weiten Bereich. Die größten Poren wiesen einen Durchmesser von ca. 1,5 bis 1,75 μm auf. Durch die feinen Nanonetze innerhalb der PBAT/PHMG-Fasermatte wurde die Porengröße zusätzlich verringert. Abbildung 4.59 zeigt eine Zusammenstellung der Porengrößen aller untersuchten Fasermatten im Vergleich.

Tabelle 4.12: Schichtdicke und via Porometrie ermittelte Hauptporengrößen und Porengrößenverteilungen der PBAT- und PBAT/PHMG-Fasermatten für Filtrationstests.

Probe	Schichtdicke	Hauptporengröße	Porengrößenverteilung
PBAT	$122 \pm 15 \mu\text{m}$	$1,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$	
PBAT/PHMG	$111 \pm 16 \mu\text{m}$	$0,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$	

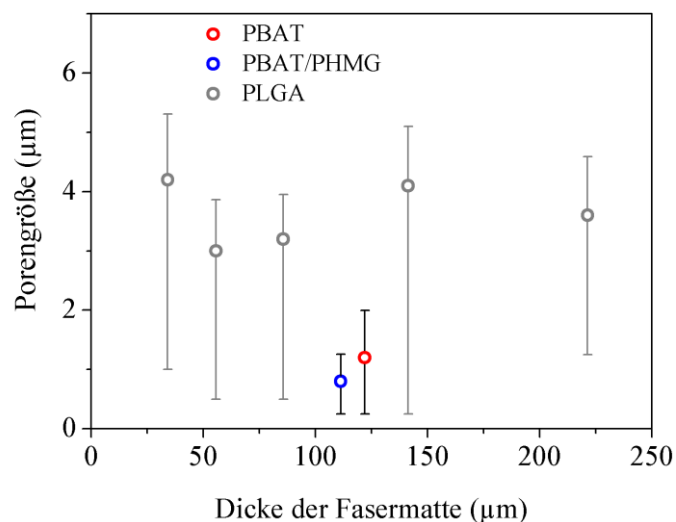


Abbildung 4.59: Porengröße der PBAT-Fasern mit und ohne PHMG für Filtrationstests, gezeigt ist die Hauptporengröße (mean flow pore size). Die Fehlerbalken stellen den Bereich der ermittelten Poren dar und nicht die Standardfehler. Die Werte der PLGA-Proben aus Abbildung 4.52 sind zum Vergleich gezeigt.

Bevor die Filtrationseffizienzen dieser Fasermatten ermittelt wurden, sollte die antimikrobielle Funktion des PBAT/PHMG-Blends innerhalb der Faserstruktur überprüft werden. In einem Kirby-Bauer-Test wurde die Fasermatte auf eine mit Bakterien präparierte Agarplatte gelegt, wie in Abbildung 4.60 gezeigt, und dann das Wachstum der Bakterien nach 24 h Inkubationszeit analysiert. Es zeigte sich ein leichtes Auslaugen des antibakteriellen Wirkstoffes, sodass in einem kleinen Bereich um die Fasermatte kein Bakterienwachstum erfolgte. Ein Abstrich, welcher unterhalb der Fasermatten auf der Oberfläche des Nährmediums entnommen und auf eine neue

Agarplatte übertragen wurde, belegt, dass auch unter den Proben alle Bakterien abgetötet wurden.

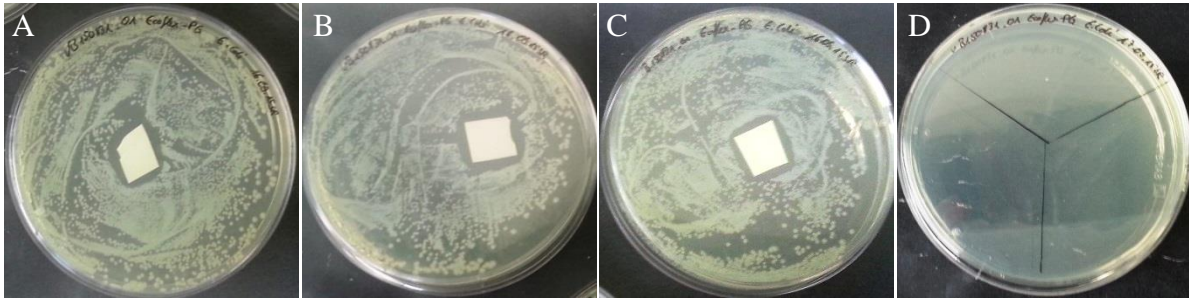


Abbildung 4.60: Kirby-Bauer-Test der antibakteriellen Wirkung von PBAT/PHMG-Fasern mit *E. coli*-Bakterien. A-C: Agarplatten mit Proben nach 24 h Inkubation bei 37 °C. D: Ösenausstrich unterhalb der Proben auf neuer Agarplatte. Verwendet aus Referenz [11] mit Genehmigung.

4.4.4 Filtrationseigenschaften und Durchlässigkeitstest mit antimikrobiellen Fasermatten

Die hergestellten Fasermatten aus PBAT und den antimikrobiellen Blend PBAT/PHMG zeigten im Vergleich zu den PLGA-Proben einen verringerte Porengröße. Dies kann die Filtrationseffizienz zusätzlich verbessern. Ein erster Test erfolgte wieder mit Aerosolpartikeln im Filterprüfstand. Die Effizienz, welche in Abbildung 4.61 gezeigt ist, liegt für beide Fasermatten bei 100 % für die Filtration von Partikel im Größenbereich von 0,2 bis 2,0 μm . Dieser Wert wurde für Fasermatten aus PLGA mit vergleichbarer Dicke ebenfalls erzielt.

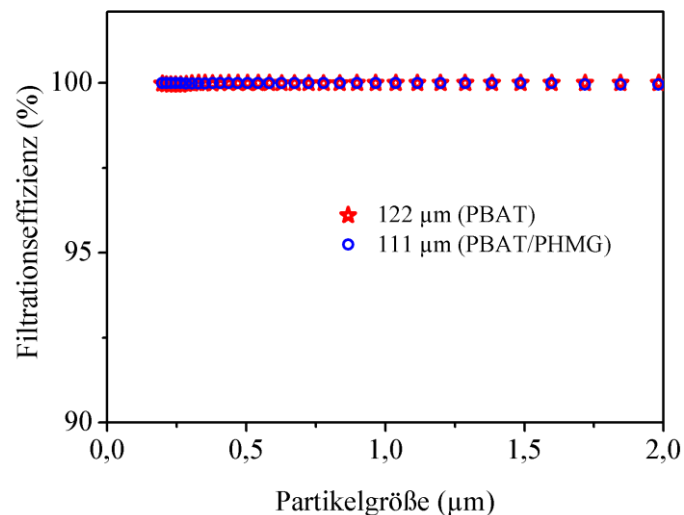


Abbildung 4.61: Filtrationseffizienz der PBAT-Fasermatten mit und ohne antimikrobiellem PHMG im Filtertest mit Aerosolpartikeln.

Nach diesem Filtrationstest unter Laborbedingungen sollte die Barrierefunktion gegen die Escalösungsporen überprüft werden. Dazu wurden wie bereits beschrieben Tropfen einer

Sporensuspension auf die Fasermatten gegeben und dann das Durchdringen der Sporen beziehungsweise das langsame Durchwachsen der Keimschläuche bestimmt. Abbildung 4.62 zeigt die Barrierefunktion der Fasermatte aus PBAT und dem Blend PBAT/PHMG. Die Fasermatte aus dem antimikrobiellen Blend verhindert sowohl das Durchdringen der Sporen als auch das Durchwachsen der Keimschläuche. Dies ist vermutlich auf die Kombination aus feinen Poren und antimikrobieller Wirkung zurückzuführen. Die Porengröße allein reicht nicht für einen vollständige Barrierefunktion, wie die Ergebnisse für das reine PBAT zeigen. Hierbei werden nur etwa 95 % der Sporen und 97 % der Keimschläuche aufgehalten. Durch das zusätzliche PHMG im Blend werden die Sporen auf dem Weg durch die Fasermatte abgetötet, sodass keine lebenden Infektionserreger hindurch gelangen konnte.

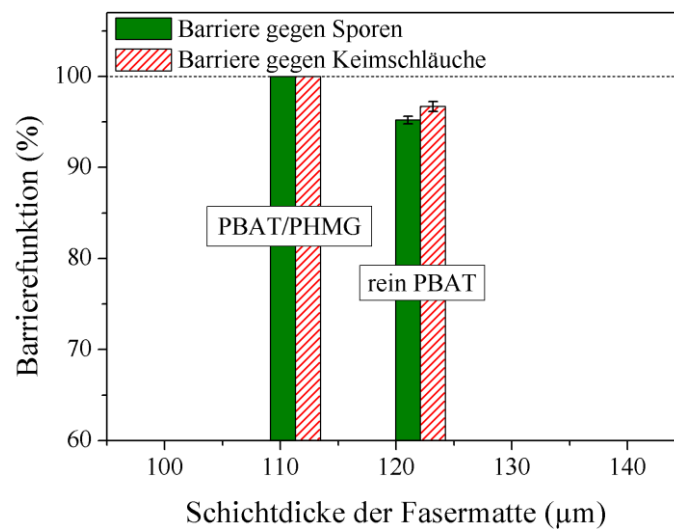


Abbildung 4.62: Ergebnisse des Durchlässigkeitstest von PBAT-Fasermatten mit und ohne antimikrobiellem PHMG mit Esca-Pilzsporen.

Das aktive Abtöten der Pilzsporen ist auch auf den Fasermatten selbst zu erkennen. Abbildung 4.63 zeigt Fotoaufnahmen der Fasermatten aus PLGA und dem antimikrobiellen Blend, auf deren Oberflächen die Sporensuspension für die Durchlässigkeitstests aufgebracht war. Auf der Fasermatte aus reinem Polymer sind nach 5 Tage große Pilzkolonien zu erkennen. Auf der antimikrobiellen Matte aus PBAT/PHMG hingegen ist keinerlei Wachstum zu erkennen.

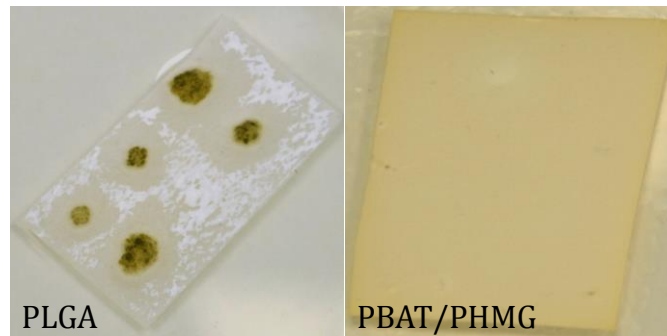


Abbildung 4.63: Fotografie-Aufnahmen der Fasermatten im Durchlässigkeitstest mit Pilzsporen. Auf die Oberfläche der Fasermatten wurden Tröpfchen der Sporensuspension aufgebracht. Nach 5 Tagen Inkubationszeit zeigt die PLGA-Fasermatten (links) starkes Wachstum von Pilzkolonien; die PBAT/PHMG-Fasermatte (rechts) weist kein Wachstum auf. Die Gelbfärbung der Fasermatte entsteht durch das enthaltene PHMG. Verwendet aus Referenz [11] mit Genehmigung.

4.4.5 Fazit

Ziel dieses Teilprojektes war die Entwicklung einer elektrogesponnenen Fasermatte um das Eindringen von Pilzsporen in Schnittflächen an Weinpflanzen zu verhindern

Dabei wurde zunächst ein Konzept basierend auf einer rein mechanischen Filtration getestet. Durch ein Vlies mit feinen Polymerfasern sollte eine Barrierefunktion erzeugt werden, welche die Pilzsporen aufhält. Dazu wurden Fasermatten aus PLGA mit unterschiedlicher Schichtdicke hergestellt und hinsichtlich ihrer Filtrationsleistung analysiert. Unter Laborbedingungen mit Testaerosolpartikeln zeigten einige Fasermatten eine Filtrationseffizienz von 100 %. Partikel bis zu einer Größe von $0,2\ \mu\text{m}$ konnten erfolgreich aus einem Luftstrom herausfiltriert werden. In Durchlässigkeitstests mit realen Pilzsporen konnten diese Werte jedoch nicht erreicht werden. Hier wurde eine steigende Barrierefunktion mit steigender Schichtdicke erzielt, jedoch konnte das Durchdringen von Sporen und Keimschläuchen nicht verhindert werden. Das Ergebnis dieses Tests zeigt die Schwierigkeit bei der Übertragung von Labortest auf echte Problemstellungen auf. Eine Simulation des Verhaltens biologischer Organismen durch Testpartikel ist demnach nicht direkt möglich.

Als zweites Konzept wurde eine Kombination aus mechanischer Barriere mit antimikrobieller Wirkung getestet. Dazu wurde ein Blend aus PBAT und PHMG zu Fasern versponnen. Fasermatten aus reinen PBAT-Fasern konnten das Durchdringen von Sporen nicht vollständig verhindern. Durch den Blend mit PHMG wurde die Funktionsweise der Fasermatte erweitert und eine aktive Barriere erzeugt. Das Guanidin besitzt eine antimikrobielle Wirkung, welche auch in den Fasern erhalten blieb, sodass die Sporen abgetötet wurden. Diese funktionelle

Fasermatte könnte als Wundverschluss auf Weinreben aufgebracht werden, um das Eindringen der Pilzsporen und damit die Infektion der Rebe zu verhindern.

5 Zusammenfassung

In den letzten Jahrzehnten konnte eine zunehmende Ausbreitung der Weinrebenkrankung Esca vor allem in Europa festgestellt werden. Daher besteht ein hoher Bedarf an neuen Lösungsansätzen für die Entwicklung von Gegenmaßnahmen zur Eindämmung der Erkrankung. Die Infektion erfolgt durch Pilzsporen, die in offene Wunden eindringen. Aktuelle Maßnahmen, wie zum Beispiel die Desinfektion der Schnittflächen nach dem Rebschnitt, zeigen nur geringe Erfolge. Ziel dieser Forschungsarbeiten war daher die Entwicklung eines atmungsaktiven Wundverschlusses aus elektrogewebenen polymeren Fasern. Durch die fein-porige Struktur der Fasermatten sollten die Sporen aufgehalten und somit die Infektion der Weinreben verhindert werden.

Die Forschungsarbeiten dieser Dissertation unterteilen sich mehrere Abschnitte. Zunächst wurde im Rahmen von umfangreichen Synthesearbeiten ein neues Polymer entwickelt, das für die Anwendung passende thermische und mechanische Eigenschaften aufweist. Anschließend wurden elektrogewebene Wundauflagen hergestellt und hinsichtlich ihrer Eignung als Wundverschlussmaterial untersucht.

Ein geeignetes Polymer für eine Anwendung als Wundverschlussmaterial muss verschiedene Anforderungen erfüllen, wie zum Beispiel biologische Abbaubarkeit, mechanische Flexibilität und die Verarbeitbarkeit mittels Elektrogeweben ohne den Einsatz von organischen Lösungsmitteln. Zu Beginn wurde dabei auf die Grundstruktur aliphatischer Polyester aufgebaut, einer Strukturklasse abbaubarer Polymere. In vielen Fällen sind entsprechende Polymere hingegen mechanisch steif und spröde. Durch die Einführung von kurzen Seitenketten in die lineare Polymerstruktur wurden die mechanischen Eigenschaften durch eine Verringerung der Kristallinität modifiziert. Es wurden dabei Polymere mit einem Anteil an Seitenketten-Monomer von bis zu 50 % hergestellt. Analysen der thermischen Eigenschaften sowie Röntgenbeugungsexperimente bestätigten eine Abnahme der Kristallinität, die zu einer wesentlichen Veränderung der mechanischen Eigenschaften führte. In Zugversuchen konnte mit steigendem Seitenkettenanteil eine zunehmende maximale Dehnbarkeit und ein abnehmendes E-Modul gefunden werden. Dadurch entstand ein weiches und dehnbares Material, das für eine mögliche Anwendung als Wundverschlussmaterial infrage kam. Die Abbaubarkeit in enzymhaltiger Lösung konnte für die Polyester mit aliphatischen Seitenketten bestätigt werden.

Die Flexibilität des entwickelten Materials sollte in einem zweiten Schritt durch UV-induzierte Vernetzung des Polymers erreicht werden. Dazu wurden Doppelbindungen in die Polymerkette eingebaut. Diese ermöglichten eine kontrollierte Vernetzung, wodurch aus dehnbaren

Polymeren flexible Materialien erzeugt werden konnten. In einem weiteren Schritt wurde die Polymerstruktur um einen Methoxypolyethylenglykol-Block (MPEG) erweitert. Durch die Kombination des hydrophoben Polyester-Blocks mit dem hydrophilen MPEG wurde eine tensid-ähnliche Struktur aufgebaut, wodurch über einen Schmelzprozess stabile Dispersionen in Wasser hergestellt werden konnten. Bei der Verarbeitung via Elektrosponnen konnte dadurch auf organische Lösungsmittel verzichtet werden.

Zusätzlich zu den gewünschten Eigenschaften zeigten die neuen Polymere auch ein adhäsives Verhalten. Dieser Aspekt wurde eingehend charakterisiert, in dem die Zugscherkräfte von Klebungen zwischen Glasoberflächen ermittelt wurden. Es zeigte sich eine stärkere Anbindung durch den hydrophilen MPEG-Anteil im Blockcopolymer. Durch eine UV-induzierte Vernetzung der Polymere innerhalb der Klebeschicht konnte die Klebekraft zusätzlich verstärkt werden. In enzymatischen Tests konnte die Abbaubarkeit der adhäsiven Polymere bestätigt werden. Während der Einbau des hydrophilen Blocks in die Polymerstruktur eine Beschleunigung des Abbaus verursachte, zeigte die Vernetzung der Polymere keinen Einfluss auf das Abbauverhalten. Dadurch sind unter anderem medizinische Anwendungen als Hautkleber denkbar.

Es wurden stabile Dispersionen des entwickelten Polymers durch die sogenannte Schmelz-Dispersionsmethode hergestellt. Dazu wurde das Polymer direkt in Wasser aufgeschmolzen und die Mischung durch zusätzliches Polyethylenoxid (PEO) stabilisiert. Die Dispersion wurde anschließend zu elektrogesponnenen Fasern verarbeitet. Ein besonderer Schwerpunkt lag dabei auf der Optimierung der Spinnparameter. Nur durch einen ausreichenden Trocknungseffekt während des Spinnprozesses konnten Fasern beziehungsweise feste Fasermatten hergestellt werden. Dennoch zeigte sich eine Instabilität der Faserstruktur. Nach Kontakt mit Wasser zerfielen die Fasern in kleinste Bruchstücke. Es zeigte sich in TEM-Analysen, dass die Fasern keine homogene Zusammensetzung aufwiesen. Vielmehr bildeten sich Fasern auf PEO-Basis mit kleinen Domänen des entwickelten Blockcopolymers. Die Fasermatte ist aufgrund dieser Instabilität für die Anwendung als Wundverschluss im Weinbau nicht geeignet. Eine Reihe anderer Anwendungsmöglichkeiten wie z.B. als Schutzhüllen für Obst oder als Tapetenkleber wurden getestet.

Im letzten Abschnitt der vorliegenden Forschungsarbeiten wurden elektrogesponnene Fasermatten hergestellt um eine mögliche Anwendung als Barriere gegenüber Pilzsporen zu testen. Der erste Ansatz eines Wundverschlusses war ein mechanischer Filter. Ziel war es eine dicke Fasermatte herzustellen, die das Durchdringen der Pilzsporen verhindert. Da die durchgeführten Synthesearbeiten kein stabiles Material ergaben, wurde Polylactid-*co*-glycolid (PLGA), ein kommerzieller Polyester, eingesetzt. Die Optimierung der Parameter für das Elektrosponnen

ergab reproduzierbare Bedingungen, unter denen einheitliche Fasern mit einem Durchmesser von 1,2 μm hergestellt werden konnten. Durch Variation der Spinnndauer konnten Fasermatten mit unterschiedlichen Schichtdicken (34, 56, 86, 141 und 221 μm) hergestellt werden. Die Charakterisierung der Fasermatten beinhaltete unter anderem die Ermittlung der Porengrößenverteilung. Diese lag unabhängig von der Schichtdicke zwischen 0,25 und 5,25 μm . In einem Filterprüfstand wurde die Filtrationsleistung unter Verwendung eines Aerosols als Testpartikel analysiert. Dabei konnten mit Fasermatten der Dicke ab 86 μm die Testpartikel (0,2 μm) vollständig aus einem Luftstrom herausgefiltert werden. Aufbauend auf diesen Filtrationstests wurden auch Untersuchungen mit Pilzsporen durchgeführt. Die guten Filtrationsleistungen konnten jedoch nicht bestätigt werden. Die lebenden biologischen Organismen wurden zwar teilweise aufgehalten, ein kleiner Anteil gelangte dennoch durch die Fasermatte hindurch, was bei einer möglichen Anwendung zur Infektion führen könnte. Daraufhin wurde das System weiter entwickelt. In einem zweiten Ansatz wurden Fasern aus Polybutylenadipat-terephthalat (PBAT) mit der antimikrobiellen Komponente Polyhexamethylenguanidin (PHMG) hergestellt. Durch die Kombination einer mechanischen Barriere mit der antimikrobiellen Wirkung gegen die Pilzsporen konnte eine Fasermatte generiert werden, die das Durchdringen der Sporen aktiv verhindert. Die Ergebnisse belegen die potenzielle Anwendbarkeit elektrogesponnener Fasermatten in Kombination mit antimikrobieller Wirkung als effektive Wundverschlussmaterialien für Weinreben.

6 Summary

During the last decades, the grape vine disease Esca has spread all around the world, especially in Europe. New approaches to effective countermeasures are needed to reduce further infections. Fungal spores cause these infections by penetrating open wounds of the plant. Including disinfection of cross sections after pruning, current countermeasures have proven to be insufficient. Therefore, the aim of this thesis is to develop a breathable wound closing material made out of electrospun polymeric fibers. The fiber mats with a porous structure should prevent the penetration by the spores and, in consequence, the infection of the vine plant.

This thesis is separated into several parts including extensive synthetic work to design a polymer material with thermal and mechanical properties adjusted to the potential application. Subsequently, electrospun wound closures were prepared and tested by means of their barrier properties against fungal spores.

For the application as electrospun nonwoven, the polymeric material should fulfill several requirements such as degradability, mechanical flexibility and processability via electrospinning without use of organic solvents. Due to the well-known degradability of this polymer class, the starting polymer for the synthesis was an aliphatic polyester. A main disadvantage of these polymers is their brittleness and stiffness. The introduction of short side chains varied the mechanical properties by reducing the crystallinity of the polymer. The amount of monomer with side chains was increased up to values of 50 %. The reduced crystallinity was proved by diffraction experiments and thermal analysis; the mechanical properties changed eventually. Tensile tests showed an increasing maximum strain and a decreasing Young's modulus for increasing amounts of side chains. The resulting polymers are softer and more ductile resulting in improved properties for the application as wound closing material. The enzymatic degradability was confirmed for the synthesized aliphatic polyester with side chains.

The second step of designing a new polymer was creating flexibility. Small amounts of double bonds were introduced into the polymer backbone. Controlled cross-linking via UV light created a ductile and flexible material. Additionally, the polymer was extended by a hydrophilic block using methoxy-polyethylenglycol (MPEG) as macromonomer. The combination of the hydrophobic polyester and the hydrophilic polyether block exhibited surfactant-like properties. Using melt dispersion method stable mixtures of the polymer in water were prepared. This enabled processing via electrospinning to thin fibers without the use of organic solvents.

A side effect of these new polymers was an adhesive property. This feature was intensively characterized by determination of shear strength on glass surfaces. The results showed a better adhesion for the polymer with hydrophilic MPEG block. Furthermore, the shear strength could be increased by the UV light induced cross-linking of the bonded material. Also the enzymatic degradability of the adhesive materials was demonstrated. The block structure with the hydrophilic MPEG block increased the rate of decomposition, while the cross-linking obviously had no effect on the degradation behavior. Possible applications of these new polymers with adhesive properties might be in the medical field as glue for skin and tissue.

The designed block polymer was dispersed in water using melt dispersion method. Thereby, the polymer was melted directly in hot water und the mixture was stabilized by additional amounts of polyethylenoxid (PEO). Via electrospinning, thin polymer fibers were accessible. Main part of this work was the optimization of the spinning parameters. Low air humidity was necessary to generate dry and solid fibers. Upon contact with water, the fibers were found to be instable. The electrospun fiber mat disintegrated immediately into small fragments. TEM measurements proved the inhomogeneous constitution of the fibers. Small domains of the synthesized polymer were distributed in a PEO matrix. In consequence, the developed polymer was unusable for the proposed application as wound closure in viticulture. However, possible applications as wrapping material for fruits and as wallpaper glue were investigated.

The last part of the thesis focused on the preparation of electrospun nonwovens as barrier material against Esca related fungal spores. The first approach was a mechanical barrier. The concept contained a thick nonwoven, which prevented the penetration of the spores. Since the synthetic work did not lead to a stable polymeric material, polylactide-*co*-glycolide (PLGA), a commercially available polymer, was used. The parameters of the electrospinning were optimized to enable a stable processing and uniform fibers with a diameter of 1.2 μm . By varying the spinning duration, nonwovens of different thicknesses (34, 56, 86, 141 and 221 μm) were prepared. The distribution of the pore size was determined by capillary flow porometry. Independent on the thickness, the pore size varied from 0.25 μm to 5.25 μm for all samples. A filter test bench was used to determine the filtration efficiency to remove aerosol test particles from air. Nonwovens of thicknesses higher than 86 μm collected all particles from the air stream. The following biological filter tests with fungal spores showed different results. The living organisms were partially captured inside the nonwoven, small amounts penetrated the material. In case of a possible application on a vine plant, this could lead to an infection. The second approach was an electrospun nonwoven comprised of polybutylene adipate terephthalate (PBAT) blended with antimicrobial polyhexamethylene guanidine (PHMG). The combination of a nonwoven as mechanical barrier and a microbial function prevented the penetration of the

fungus spores completely. These results proved the potential applicability of electrospun nonwovens combined with antimicrobial polymers as effective wound closures for vine plants.

7 Ausblick

Die Entwicklung neuartiger Polymere ergab Materialien mit vielfältigen Eigenschaften für eine Reihe potenzieller Anwendungen.

Auf den bisherigen Ergebnissen können weiterführende Arbeiten mit verschiedenen Schwerpunkten aufgebaut werden. Beispielsweise könnten die adhäsiven Eigenschaften der Materialien noch näher charakterisiert und durch Modifikation der Polymerstruktur gezielt gesteuert werden. Dabei ist eine Erhöhung des Seitenkettenanteils ein erster Ansatzpunkt für eine Verbesserung der adhäsiven Eigenschaften. Allerdings muss dabei die gleichzeitige Schmelzpunktniedrigung bei zunehmendem Anteil an Seitenketten berücksichtigt werden. Durch die Herstellung von Blends bestehend aus diesen polymeren Materialien mit hohem sowie mit niedrigem Seitenkettenanteil kann womöglich die Klebekraft und gleichzeitige thermische Stabilität erreicht werden.

Neben dem Anteil an Seitenketten werden die Polymereigenschaften unter anderem auch durch das Verhältnis aus hydrophilem und hydrophobem Block beeinflusst. Es konnte bereits belegt werden, dass durch den hydrophilen MPEG-Block die Haftung auf Glasoberflächen erhöht wird. Durch Variation der Kettenlängen innerhalb der hydrophilen und hydrophoben Blöcke könnten die adhäsiven Eigenschaften gezielt eingestellt werden. Die Kombination der Blockstruktur, wodurch eine Verarbeitung aus Wasser ermöglicht wird, mit den adhäsiven Eigenschaften erweitert den möglichen Anwendungsbereich.

Das untersuchte Konzept dieser Forschungsarbeiten beinhaltet einen elektrogesponnenen Wundverschluss als Barrierematerial gegen Pilzsporen für die Anwendung auf Schnittflächen von Weinreben. Durch Kombination der mechanischen Filtereigenschaften mit einem antimikrobiellen Wirkstoff konnte verhindert werden, dass die Pilzsporen die Fasermatte durchdringen. Eine Anwendung unter realen Bedingungen auf Weinreben konnte bislang nicht getestet werden. Offene Aspekte sind dabei Themen wie Haftung und Beständigkeit. Der Abbau der Polymere unter den Bedingungen im Weinbau muss überprüft werden. Durch die Wahl der polymeren Materialien und der Fasereigenschaften sollte die Abbauphase beeinflusst werden, sodass der Wundverschluss für eine ausreichend lange Zeit die Schnittfläche abdeckt. Die Entwicklung des Konzeptes zu einer anwendbaren Ausführung ist noch nicht abgeschlossen. Es muss unter anderem eine Form der Applikation auf der Schnittfläche der Weinrebe gewählt werden. Denkbar wäre eine Kombination der elektrogesponnenen Fasermatte mit einer atmungsaktiven Klebeschicht, sodass der Wundverschluss direkt als Pflaster auf die Schnittfläche aufgebracht werden könnte.

8 Experimenteller Teil

8.1 Verwendete Geräte, Messinstrumente und Methoden

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Daten (^1H -, ^{13}C - sowie 2D-Spektren) erfolgte mit einem AMX-300 Spektrometern bei 300 MHz (^1H -NMR) beziehungsweise 75 MHz (^{13}C -NMR). Alle Messungen erfolgten bei 19 °C. Es wurden deuterierte Lösungsmittel der Firma Deutero verwendet. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit MestReNova (Version: 6.1.0-6224). Die chemische Verschiebung in ppm wurde auf des Restsignal des Lösungsmittels normiert.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung erfolgte via Gelpermeationschromatographie. Dazu wurde Chloroform als Eluent mit einer Flussrate von 0,5 mL/min eingesetzt. Als Vorsäule wurde eine PSS SDV mit einer Partikelgröße von 5 μm verwendet. Die Hauptsäule war eine PSS SDV XL linear mit einer Partikelgröße von ebenfalls 5 μm . Die Detektion erfolgte mit einem PSS SECcurity RI Detektor. Zur Kalibration wurden Polystyrol-Standards von PSS verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe der Software PSS WinGPC Unity, Build 1321.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Digilab Excalibur FTS-3000 mit einer Pike Miracle ATR Einheit (ZnSe Kristall) aufgenommen. Dabei wurden 16 Scans mit Hilfe der Software WinIRPro 3.2 gemittelt. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen erfolgten mit einem Mettler Toledo 821c DSC System, welches mit Indium und Zink-Standard kalibriert worden ist. Die Proben (etwa 8 mg) wurden in einem Aluminiumtiegel von -100 – 150 °C erwärmt und anschließend wieder auf -100 °C abgekühlt. Dabei wurde eine Heiz- beziehungsweise Kühlrate von 10 beziehungsweise 20 K/min verwendet. Zur Auswertung wurde die zweite Aufheizkurve mit Hilfe der Mettler STARe Software Version 9.2 analysiert. Für die Glasübergangstemperatur T_g wurde der Mittelpunkt des Übergangs verwendet. Für die Schmelztemperatur T_m wurden Onset-Werte ermittelt.

Enzymatischer Abbautest

Für die enzymatischen Abbautests wurden Polymerfilme bei 40 °C auf eine Dicke von 0,2 mm heißgepresst und auf eine Größe von 10 x 10 mm geschnitten. Die Filme wurden anschließend mindestens 14 Tage bei Raumtemperatur gelagert um einen Einfluss der thermischen Behandlung auf die weiteren Ergebnisse auszuschließen.

Für die Abbautest wurde die Filme in 4 mL Pufferlösung gelegt (pH 9, TRIS HCl, Tris(hydroxymethyl)aminomethan-Hydrochlorid, 1M). Der Abbau wurde durch die Zugabe von 0,25 mL Enzymlösung (Esterase EL-01 Suspension, Enzymgehalt 20,4 mg/mL) gestartet. Die Filme wurden langsam bei 20 °C in der Mischung geschüttelt. Nach unterschiedlichen Zeitintervallen wurden die Filme entnommen, mit Wasser gespült und im Vakuum bis zur Massenkonzanz gefriergetrocknet. Die verbleibende Restmasse in Prozent wurde für jeden Film durch das Verhältnis der Masse des getrockneten Films m_{trocken} zur Masse des Films zu Beginn des Abbaus m_0 gemäß Gleichung (1) ermittelt.

$$\text{Restmasse in \%} = \frac{m_{\text{trocken}}}{m_0} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Zug-Dehn-Messungen

Die mechanische Eigenschaft wurde an Filmen getestet. Diese wurden aus Lösung gegossen, wobei das Lösungsmittel (THF) anschließend vollständig verdampfte. Es wurde eine Zwick/Roell BT1-FR 0.5TN-D14 Materialprüfmaschine mit einem 200 N KAF-TC Kraftmesser verwendet. Die Zuggeschwindigkeit betrug 50 mm/min bei einem Vorzug von 0,05 N/mm. Alle Proben wurden mittels einer Schulterstab-Stanze hergestellt, welche eine Länge von 30 mm und eine Breite von 2 mm aufweist. Die Messungen wurden bei 20 °C durchgeführt. Die Werte für das Elastizitätsmodul wurden aus mindestens fünf Messungen gemittelt.

Zur Bestimmung der Zugscherkräfte der adhäsiven Polymere wurde die Materialprüfmaschine ebenfalls eingesetzt. Dazu wurden die überlappend verklebten Objektträger in die Halterungen eingespannt, wie in Abbildung 4.24 gezeigt, und dann mit 1 mm/min auseinander gezogen. Die Zugscherkraft wurde gemäß Gleichung (2) als Quotient aus maximal benötigter Kraft zum Trennen der Objektträger und der Klebefläche bestimmt.

$$\text{Zugscherkraft in N/cm}^2 = \frac{F_{\text{max}}}{A_{\text{Klebefläche}}} \quad (2)$$

Weit-Winkel-Röntgenbeugung (WAXD)

WAXD-Messungen wurde an einem Bruker AXS D8 Advance mit einem vertikalen Goniometer durchgeführt. Dabei wurde Cu-K α -Strahlung verwendet. Die Daten wurde in einem 2 θ -Bereich von 10 – 80° in Intervallschritten von 0,05° aufgenommen. Alle Diffraktogramme wurden einer Basislinienkorrektur unterzogen, um die Intensität des Primarstrahls zu reduzieren. Der Kristallinitätsanteil wurde gemäß Gleichung (3) aus dem Verhältnis des Integrals der kristallinen Reflexe und des Integrals der gesamten Kurve ermittelt. Die Messungen erfolgten an Polymerfilmen, welche heißgepresst und anschließend mindestens 14 Tage bei Raumtemperatur gelagert wurden.

$$\text{Kristallinitätsgrad in \%} = A_{\text{Reflexe}} / A_{\text{Gesamt}} \cdot 100 \% \quad (3)$$

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Aufnahmen wurde an einem LEO 1530 (Gemini) und der Software SmartSEM (Carl Zeiss SMT Ltd, version 5.4.5.0) durchgeführt. Dabei wurde ein SE2-Detektor verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug 2 kV. Alle Proben wurden zuvor mit 2,0 nm Platin besputtert. Dazu wurde ein Cressington sputter coater (208HR, 40 mA, 0,06 mbar) mit einem Cressington Schichtdickencontroller (mtm-20) verwendet.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop erfolgten an einem Zeiss EM 922 Omega (LEO) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einer integrierten CCD-Kamera. Die Fasern wurden direkt auf kohlenstoffbeschichtete Kupfer-Grids gesponnen. Die selektive Anfärbung erfolgte durch Osmiumtetroxid-Dampf bei ca. 50 mbar für 1 min.

Optisches Mikroskop

Zur Analyse der Elektrospinnprozesse wurde ein digitales Mikroskop VHX 100K der Firma Keyence verwendet.

Porometer

Die Hauptporengröße und die Porengrößenverteilung wurden mit einem PoroSizeMeter PSM 165/H der Firma TOPAS ermittelt. Die Daten wurden mit der Software PSMWin (Version 4.2.0.68) aufgenommen. Als Testflüssigkeit wurde TOPOR (Oberflächenspannung 16 mN/m) verwendet. Die Flussrate des durchströmenden Druckluftstromes betrug maximal 70 L/min. Der

eingesetzte Probenadapter hatte einen inneren Durchmesser von 11 mm. Die gezeigten Werte und Verteilungen sind Mittelungen aus mindestens fünf individuellen Messungen.

Filterprüfstand

Die Filtrationseffizienz der elektrogesponnen Fasermatten wurden mittels eines Filter-Test-Systems MFP 2000 der Firma Palas® ermittelt. Dazu wurde mit Hilfe eines Gasstroms aus Di(2-ethylhexyl)sebacate (DEHS) ein Testaerosol generiert, in dem ein kontinuierlicher Gasstrom durch das DEHS geleitet wurde. Der Gasstrom mit aufgenommenen Aerosolpartikeln wurde dann mit einem Volumenstrom von 8,5 L/min durch die Fasermatte geleitet. Die Fläche der Fasermatte betrug dabei 28 cm². Die Anzahl der Partikel im Luftstrom wurde mit einem Aerosolsensor (Welas digital 2100, PALAS GmbH) erfasst. Es wurden Messungen der Partikelgrößen mit und ohne Filtereinsatz durchgeführt und die Filtrationseffizienz als Quotient dieser Messungen bestimmt. Ausgewertet wurden dabei die Partikel in Größenbereich von 0,2 - 2 µm.

Esca-Durchlässigkeitstest

Die Durchlässigkeitstests mit realen Pilzsporen wurden von Melanie Molnar am Julius-Kühn-Institut, Bereich Weinbau in Siebeldingen durchgeführt. Dazu wurde *Phaeomoniella chlamydospora*, isoliert aus *Vitis vinifera* aus Baden-Württemberg, in Form wässriger Suspensionen mit unterschiedlichen Konzentrationen (1x 10³, 1x 10⁴ und 1x 10⁵/mL) eingesetzt. Die Herstellung der Sporensuspension erfolgte durch Abspülen von frischen Pilzkolonien mit sterilem Wasser. Die Sporenanzahl wurde mit Hilfe eines Hämozytometer ausgezählt, im Anschluss wurde die finale Konzentration durch Verdünnung mit sterilem Wasser eingestellt. Die Fasermatten wurden durch Bestrahlung mit UV-Licht (Dauer: 45 Minuten) sterilisiert. Für die Tests wurden die Fasermatten in Petrischalen mit PDA-Nährmedium (Kartoffel-Dextrose-Agar von Sigma-Aldrich) gelegt. Auf jede Fasermatte wurden sechs Tropfen à 5 µL der Sporensuspensionen gesetzt. Als Vergleichsprobe wurden die Tropfen direkt auf das Nährmedium aufgebracht. Der Test wurde für jede Sporenkonzentration an sechs Proben wiederholt. Im Anschluss wurden die Petrischalen im Dunkeln bei 25 °C inkubiert. Nach drei Tagen wurden die Fasermatten auf neue Petrischalen mit frischem Nährmedium transferiert, im Anschluss wurde dies nochmal dreimal nach jeweils 24 h wiederholt. Nach den ersten 24 h wurden die direkt durchgehenden Pilzsporen auf dem Nährmedium ausgezählt. Nach dem dritten Wechsel wurden die durchgewachsenen Keimschläuche ermittelt. Der Quotient aus gewachsenen Pilzkolonien und aufgebracht Menge an Sporen in den Tropfen der Suspension stellt die prozentual durchgelassene Menge an Pilzsporen dar. Die Barrierfunktion stellt den Anteil an zurückgehaltenen Pilzsporen dar.

Kirby-Bauer-Test

Zur Überprüfung der antibakteriellen Wirksamkeit wurde eine Schicht Bakterien (*E.coli*, 1×10^5 CFU) auf ein Nährmedium aufgebracht. Die Fasermatten wurden durch UV-Licht für 45 min sterilisiert und dann auf das Nährmedium aufgelegt. Nach einer Inkubationszeit von 24 h bei 37 °C wurde das vorhandene Wachstum der Bakterien auf dem Nährmedium visuell bewertet. Zusätzlich wurde ein Ösenausstrich unterhalb der Fasermatten genommen und das Material auf eine neue Platte mit frischem Nährmedium transferiert. Diese Probe wurde nochmals für 24 h inkubiert und dann visuell hinsichtlich Bakteriumwachstum bewertet.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Bestimmung der Partikelgrößen der wässrigen Dispersionen erfolgte an einem ALV-Korrelatorsystem mit einem ALV-SP 125 Kompaktgoniometer, einem ALV 5000/E Kreuzkorrelator und einem He-Ne-Laser ($\lambda = 623,8$ nm). Die Messungen erfolgten bei 20 °C in zylindrischen Messküvetten ($d = 10$ mm). Als Messwinkel wurden 30, 90 und 120° gewählt. Die Auswertung erfolgte mit ALV Correlator-Software (Version 3.0) unter Verwendung des CONTIN Algorithmus. Die hydrodynamischen Radien der Partikel wurden gemäß der Stokes-Einstein-Gleichung ermittelt.

UV/vis-Spektroskopie

Das UV/vis-Spektrum von Glasobjektträgern wurden an einem JASCO V-670 Spektrometer aufgenommen. Die Messung erfolgte in einem Messbereich von 200 - 500 nm bei Raumtemperatur. Zur Messung wurde ein Objektträger direkt im Strahlengang positioniert. Das gezeigte UV/vis-Spektrum wurde mit OriginPro 8 geplottet.

UV-Lampe

Für die photochemische Vernetzung wurde ein UVAHAND 250 GS_{BL} der Firma Hönle verwendet. Das Emissionsspektrum des eingesetzten Schwarzlichtfilter „Black light“ reicht von etwa 300 - 400 nm und ist in Abbildung 8.1 gezeigt. Der Abstand der Lampe zur Probe betrug 20 cm.

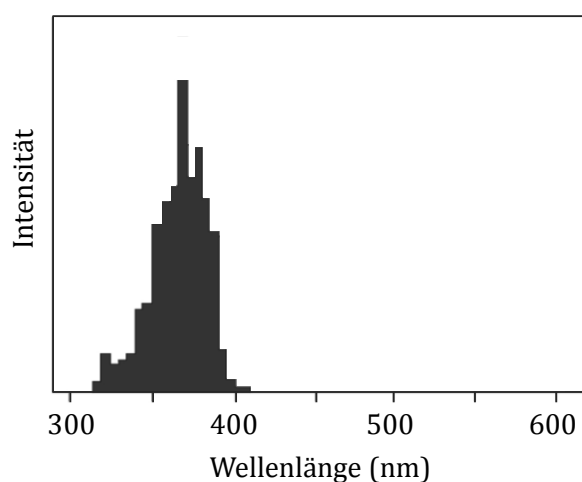


Abbildung 8.1: Emissionsspektrum der verwendeten UV-Lampe mit Schwarzlichtfilter (Abbildung nach Hönle AG).

8.2 Eingesetzte Chemikalien

Tabelle 8.1: Übersicht der verwendeten Chemikalien.

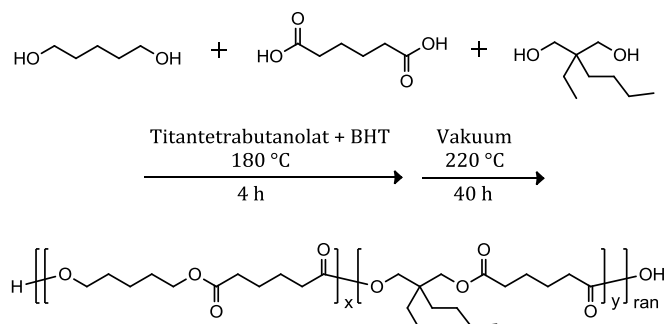
Substanz	Lieferant	Reinheit
1,5-Pentandiol	Fluka	≥ 97 %, destilliert
Adipinsäure	Fluka Chemika	> 99 %, umkristallisiert aus Wasser
2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol	Aldrich Sigma	99 %, getrocknet im Vakuum
Maleinsäure	Alfa Aesar	98+%, umkristallisiert aus Ethylacetat
Fumarsäure	Alfa Aesar	99%, umkristallisiert aus Wasser/Ethanol 2:1
Titantetrabutanolat	Hüls	destilliert
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)	Sigma Aldrich	> 95 %
Methoxypolyethylenglykol MPEG ₅₀₀₀	Sigma Aldrich	durchschnittliches Molekulargewicht: 5.000 g/mol
Polyethylenglykol PEO _{900.000}	Sigma Aldrich	Molekulargewicht: 900.000 g/mol
Esterase EL-01 - Suspension	ASA-Spezialenzyme GmbH	Ursprung: thermomyces lanuginosus, Enzymanteil: 20,4 mg/mL
Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS)	Roth	99.3 %

8 Experimenteller Teil

Phenylbis (2,4,6-trimethyl-benzoyl)-phosphan oxide (BAPO)	Aldrich	97%
Poly(lactid-co-glycolid) (PLGA) RESOMER® RG 503	Evonik	50:50, Molekulargewicht: 24-38.000 g/mol
Poly(ε-caprolacton) (PCL), Capa™ 6800	Perstorp	Molekulargewicht: 80.000 g/mol
PBAT Ecoflex® F A1200	BASF	
PBAT/PHMG-Blend		extrudiert, 12,8 Gew.-% PHMG zur Verfügung gestellt von Hui Wang
MilliQ Wasser	Millipore	
Tetrahydrofuran (THF)	technisch	destilliert
<i>iso</i> -Hexan	technisch	destilliert
Dimethylformamid (DMF)	Sigma Aldrich	≥ 99.8 %
Ameisensäure	Sigma Aldrich	≥ 98 %
Chloroform	VWR	≥ 99 %, destilliert
Hexafluorisopropanol (HFIP)	Apollo Scientific	99 %, destilliert
Tetraoctylammoniumbromid (TOAB)	Sigma	≥ 99 %

8.3 Polymerisationen

8.3.1 Copolymerisation von 1,5-Pentandiol, Adipinsäure und 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol



In einem Schlenkrohr mit Septum wurden äquimolare Mengen des Diols und der Disäuren vermengt. Der Kolben wurde mehrfach mit Argon gespült. Bei 180 °C wurde zunächst 4 h vorpolymerisiert, wobei eine katalytische Menge Titantetrabutanolat durch das Septum zugeführt wurde. Anschließend wurde die Apparatur langsam unter Vakuum gesetzt sowie auf 220 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde weitere 40 h gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt war, wurde sie in THF gelöst. Anschließend wurde das Polymer in kaltem *iso*-Hexan gefällt und im Vakuum getrocknet.

Synthese	Pentandiol	Adipin-säure	Butylethyl-propandiol	Auswaage / Ausbeute	Anteil Seitenkette
VB140917-01	2,232 g 21,4 mmol 1,0 eq	3,129 g 21,4 mmol 1,0 eq	0,000 g 0,0 mmol 0,0 eq	3,91 g 85 %	0 %
VB150119-01	3,274 g 31,4 mmol 0,975 eq	4,704 g 32,2 mmol 0,998 eq	0,129 g 0,8 mmol 0,025 eq	6,47 g 93 %	2,5 %
VB140917-02	2,412 g 23,2 mmol 0,95 eq	3,564 g 24,4 mmol 1,00 eq	0,197 g 1,2 mmol 0,05 eq	4,78 g 90 %	5 %
VB150119-02	2,527 g 24,3 mmol 0,925 eq	3,837 g 26,3 mmol 1,001 eq	0,316 g 2,0 mmol 0,075 eq	5,23 g 91 %	7,5 %
VB140917-03	2,509 g 24,1 mmol 0,900 eq	3,912 g 26,8 mmol 1,000 eq	0,429 g 2,7 mmol 0,100 eq	5,58 g 95 %	10 %
VB140917-04	2,268 g 21,8 mmol 0,85 eq	3,743 g 25,6 mmol 1,00 eq	0,614 g 3,8 mmol 0,15 eq	5,13 g 90 %	15 %
VB140917-05	2,106 g 20,2 mmol 0,80 eq	3,693 g 25,3 mmol 1,00 eq	0,810 g 5,1 mmol 0,20 eq	5,42 g 95 %	20 %
VB140720-01	1,821 g 17,5 mmol 0,75 eq	3,417 23,4 mmol 1,00 eq	0,935 g 5,8 mmol 0,25 eq	4,71 g 88 %	25 %
VB140526-01	1,510 g 14,5 mmol 0,50 eq	4,236 g 29,0 mmol 1,00 eq	2,321 g 14,5 mmol 0,50 eq	5,71 g 81 %	50%

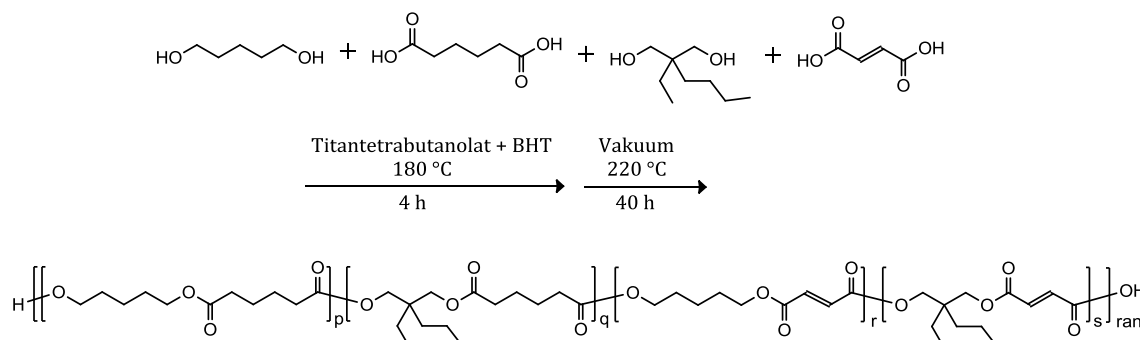
Die Verschiebungswerte sowie die Absorptionsbanden variieren nur geringfügig für die unterschiedlichen Copolymer-Zusammensetzungen. Die angegebenen Werte gelten für das Polymer mit 50% Seitenketten.

¹H NMR. (300 MHz, CDCl₃) δ = 4,08 (t, J = 6,6 Hz, 4H), 3,92 (s, 4H), 2,34 (s, 2H), 1,65 (m, 12H), 1,50 – 1,12 (m, 10H), 0,91 (t, J = 6,9 Hz, 3H), 0,83 (t, J = 7,5 Hz, 3H).

¹³C NMR. (75 MHz, CDCl₃) δ = 173,36; 173,30; 173,18; 173,12; 65,80; 64,15; 39,31; 33,88; 33,40; 30,37; 28,27; 24,70; 24,38; 23,65; 23,39; 22,42; 14,02; 7,17.

FTIR. (ATR) ν = 3446 w, 2944 b, 2868 w, 1730 vs, 1461 m, 1419 w, 1385 w, 1354 w, 1240 m, 1165 s, 1139 s, 1072 m, 989 w, 917 w, 775 w, 735 w, 602 w.

8.3.2 Copolymerisation von 1,5-Pentandiol, Adipinsäure, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol und Fumarsäure



In einem Schlenkrohr mit Septum wurden äquimolare Mengen der Diole und der Disäuren sowie des Inhibitors vermischt. Der Kolben wurde mehrfach mit Argon gespült. Bei 180 °C wurde zunächst 4 h vorpolymerisiert, wobei eine katalytische Menge Titantetrabutanolat durch das Septum zugeführt wurde. Anschließend wurde die Apparatur langsam unter Vakuum gesetzt sowie auf 220 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde weitere 40 h gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt war, wurde sie in THF gelöst. Anschließend wurde die Lösung filtriert und das Polymer in kaltem *iso*-Hexan gefällt und im Vakuum getrocknet.

Synthese	Pentandiol	Adipin-säure	Butylethyl-propandiol	Fumar-säure	BHT	Auswaage / Ausbeute
VB141020-01	2,693 g 25,9 mmol 0,85 eq	4,405 g 30,1 mmol 0,99 eq	0,734 g 4,6 mmol 0,15 eq	0,033 g 0,3 mmol 0,01 eq	0,005 g 0,02 mmol 335 ppm	3,21 g 47 %
VB141020-03	2,589 g 24,9 mmol 0,85 eq	4,231 g 29,0 mmol 0,99 eq	0,702 g 4,4 mmol 0,15 eq	0,034 g 0,3 mmol 0,01 eq	-	5,54 g 85 %
VB141028-01	2,745 g 26,4 mmol 0,85 eq	4,492 g 30,7 mmol 0,99 eq	0,746 g 4,7 mmol 0,15 eq	0,032 g 0,3 mmol 0,01 eq	0,022 g 0,1 mmol 1600 ppm	5,82 g 84 %
VB141028-02	2,406 g 23,1 mmol 0,85 eq	3,927 g 26,9 mmol 0,99 eq	0,651 g 4,1 mmol 0,15 eq	0,035 g 0,3 mmol 0,01 eq	0,012 g 0,1 mmol 976 ppm	4,14 g 68 %
VB141117-01	9,920 g 95,2 mmol 0,85 eq	16,180 g 110,7 mmol 0,99 eq	2,693 g 16,8 mmol 0,15 eq	0,154 g 1,3 mmol 0,01 eq	0,100 g 0,5 mmol 2017 ppm	22,1 g 89 %
VB141117-02	9,017 g 86,6 mmol 0,80 eq	15,609 g 106,8 mmol 0,99 eq	3,468 g 21,6 mmol 0,20 eq	0,159 g 1,4 mmol 0,01 eq	0,096 g 0,4 mmol 2005 ppm	21,6 g 88 %
VB150119-03	8,124 g 78,0 mmol 0,75 eq	15,034 g 102,9 mmol 0,99 eq	4,165 g 26,0 mmol 0,25 eq	0,128 g 1,1 mmol 0,01 eq	0,094 g 0,4 mmol 2055 ppm	22,3 g 94 %

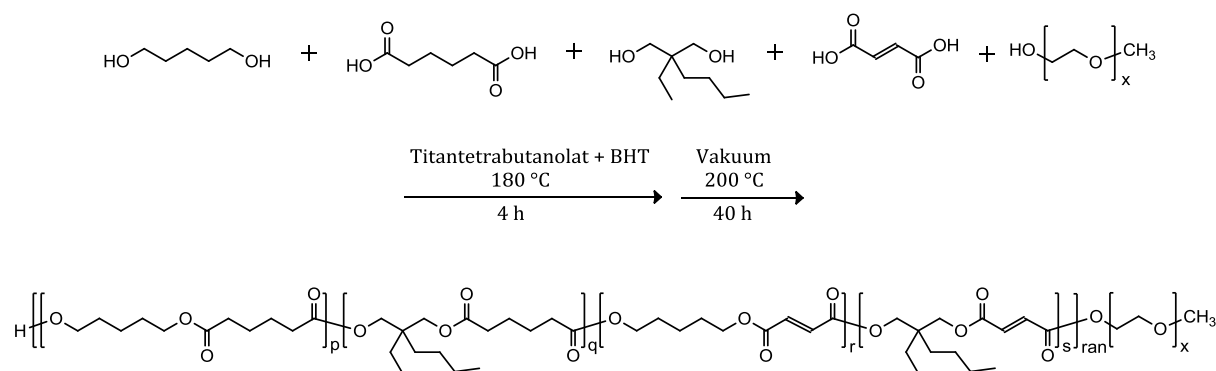
Die Verschiebungswerte sowie die Absorptionsbanden variieren nur geringfügig für die unterschiedlichen Copolymer-Zusammensetzungen. Die angegebenen Werte gelten für das Polymer VB141117-02 mit 20% Seitenketten und 1% Doppelbindung.

^1H NMR. (300 MHz, CDCl_3) δ = 6.83 (s, 1H, ~0.02H), 4.05 (t, J = 6.6 Hz, 3.2H), 3.89 (s, 0.8H), 2.31 (s, 4H), 1.72 – 1.53 (m, 7.3H), 1.46 – 1.09 (m, 3.4H), 0.87 (t, J = 6.6 Hz, 0.6H), 0.80 (t, J = 6.6 Hz, 0.6H).

^{13}C NMR. (75 MHz, CDCl_3) δ = 173.47, 173.41, 173.29, 65.90, 64.26, 39.41, 33.98, 30.46, 28.36, 24.79, 24.48, 23.74, 23.49, 22.53, 14.12, 7.26.

FTIR. (ATR) ν = 3448 w, 2948 b, 2869 w, 1728 vs, 1461 w, 1379 m, 1360 w, 1254 m, 1169 s, 1072 m, 972 w, 912 w, 736 w, 607 w.

8.3.3 Copolymerisation von 1,5-Pentandiol, Adipinsäure, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, Fumarsäure und Methoxypolyethylenglycol



In einem Zweihalsrundkolben mit vakuumfestem KPG-Rührer und Septum wurden äquimolare Mengen der Diole und der Disäuren sowie des Inhibitors und des Prepolymers vermengt. Der Kolben wurde mehrfach mit Argon gespült. Bei 180 °C wurde zunächst 4 h vorpolymerisiert, wobei eine katalytische Menge Titanetetraäbutanolat durch das Septum zugeführt wurde. Anschließend wurde die Apparatur langsam unter Vakuum gesetzt sowie auf 200 °C erwärmt. Es wurde weitere 40 h gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt war, wurde sie in THF gelöst. Anschließend wurde die Lösung filtriert und das Polymer in kaltem *iso*-Hexan gefällt und im Vakuum getrocknet.

Synthese	Pentan- diol	Adipin- säure	Butylethyl- propandiol	Fumar- säure	BHT	MPEG ₅₀₀₀	Auswaage / Ausbeute
VB150310- 01	7,986 g 76,7 mmol 0,80 eq	13,865 g 94,9 mmol 0,99 eq	3,071 g 19,2 mmol 0,20 eq	0,111 g 1,0 mmol 0,01 eq	0,040 g 0,2 mmol 947 ppm	4,432 g 0,9 mmol 2:1	22,2 g 85 %
VB150615- 01	7,690 g 73,8 mmol 0,80 eq	13,356 g 91,4 mmol 0,99 eq	2,965 g 18,5 mmol 0,20 eq	0,108 g 0,9 mmol 0,01 eq	0,031 g 0,1 mmol 762 ppm	4,806 g 1,0 mmol 1,7:1	24,5 g 100 %
VB150615- 02	7,820 g 75,1 mmol 0,75 eq	14,484 g 99,1 mmol 0,99 eq	4,007 g 25,0 mmol 0,25 eq	0,116 g 1,0 mmol 0,01 eq	0,031 g 0,1 mmol 705 ppm	4,472 g 0,9 mmol 2:1	25,7 g 100 %
VB151207- 01	7,875 g 75,61 g 0,75 eq	14,550 g 99,6 mmol 0,99 eq	4,052 g 25,3 mmol 0,25 eq	0,157 g 1,4 mmol 0,01 eq	0,044 g 0,2 mmol 980 ppm	4,505 g 102,4 mmol 2:1	25,2 g 98 %
VB151214- 01	8,060 g 77,4 mmol 0,75 eq	14,901 g 102,0 mmol 0,99 eq	4,137 g 25,8 mmol 0,25 eq	0,146 g 1,3 mmol 0,01 eq	0,047 g 0,2 mmol 1031 ppm	4,559 g 103,6 mmol 2:1	25,8 g 98 %
VB151214- 02	7,586 g 72,8 mmol 0,75 eq	14,041 g 96,1 mmol 0,99 eq	3,891 g 24,3 mmol 0,25 eq	0,121 g 1,0 mmol 0,01 eq	0,051 g 0,23 mmol 1194 ppm	4,310 g 98,0 mmol 2:1	24,6 g 100 %
VB160204- 01	16,315 g 156,6 mmol 0,75 eq	30,203 g 206,7 mmol 0,99 eq	8,364 g 52,2 mmol 0,25 eq	0,256 g 2,2 mmol 0,01 eq	0,200 g 0,9 mmol 2171 ppm	9,237 g 209,9 mmol 2:1	50,8 g 96 %
VB160208- 01	17,361 g 166,7 mmol 0,75 eq	32,145 g 220,0 mmol 0,99 eq	8,901 g 55,5 mmol 0,25 eq	0,264 g 2,3 mmol 0,01 eq	0,234 g 1,1 mmol 2388 ppm	9,745 g 221,5 mmol 2:1	55,9 g 99 %

Das ermittelte Verhältnis im Blockcopolymer aus hydrophobem Polyester und hydrophilem MPEG ergibt sich aus den Stoffmengen der Monomere innerhalb des Polyester-Blockes und die theoretischen Stoffmenge an Ethylenglycoleinheiten im MPEG-Block.

Die Verschiebungswerte sowie die Absorptionsbanden variieren nur geringfügig für die unterschiedlichen Blockcopolymer-Zusammensetzungen. Die angegebenen Werte gelten für das Polymer VB160204-01 mit 25% Seitenketten, 1% Doppelbindungen einem Blockverhältnis von 2:1.

¹H NMR. (300 MHz, CDCl₃) δ = 6.82 (s, ~0.01H), 4.03 (t, J = 6.6 Hz, 3H), 3.87 (s, 2H), 3.61 (s, 4H), 3.35 (s, ~0.02H), 2.29 (s, 4H), 1.71 – 1.53 (m, 7H), 1.44 – 1.07 (m, 3.7H), 0.86 (t, J = 6.9 Hz, 0.8H), 0.79 (t, J = 7.5 Hz, 0.8H).

¹³C NMR. (75 MHz, CDCl₃) δ = 173.42, 173.36, 173.24, 70.62, 65.86, 64.21, 39.37, 33.94, 30.42, 28.33, 24.76, 24.44, 23.70, 23.45, 22.49, 14.09, 7.23.

FTIR. (ATR) ν = 3448 w, 2948 b, 2869 w, 1729 vs, 1461 w, 1385 m, 1354 w, 1241 m, 1170 s, 1072 m, 965 w, 917 w, 843 w, 736 w.

8.4 Elekterspinnen

8.4.1 Elekterspinn-Apparatur zur Herstellung von Fasermatten

Die durchgeführten Elekterspinn-Versuche erfolgten mit einer apparativen Anordnung wie in Abbildung 8.2 gezeigt. Um große gleichmäßige Faserproben zu erzielen, wurde eine rotierende und seitlich translatierende Rolle als Gegenelektrode verwendet. Diese hatte einen Breite von 20 cm und einen Durchmesser von 8 cm. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 50 Umdrehungen pro Minute. Die translatierende Bewegung erfolgte mit etwa 2 cm pro Sekunde über einen Bereich von ca. 10 cm. Dadurch wurde die komplette Rolle inklusive der Randbereiche gleichmäßig mit Fasern belegt. Die Rolle wurde zudem mit Backpapier beschichtet, um ein leichtes und vollständiges Ablösen der Fasermatte zu Analysezzwecken zu ermöglichen.

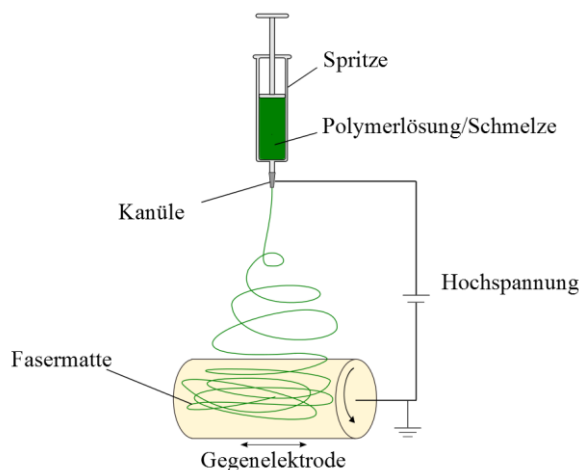


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung des Elekterspinnprozesses mit rotierender Rolle als Gegenelektrode zur Herstellung großer Faserproben für Filtrationstests.

8.4.2 Herstellung einer Polymer-Dispersion

Für eine wässrige Polymerdispersion wurde das synthetisierte Block-Copolymer mit MPEG-Block (z.B. VB160204-01) in Wasser bei etwa 90 °C für 18 h gerührt. Dabei schmolz das Polymer langsam und eine Emulsion entstand. Diese wurde durch Zugabe von reinem PEO (Molgewicht 900.000 g/mol) stabilisiert. Es wurde für weitere 8 h bei etwa 90 °C gerührt, dann wurde die Mischung unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die stabilsten Verhältnisse für die Dispersion betrug: 15 % Polymer : 80 % Wasser : 5 % PEO.

9 Anhänge

9.1 Anhang zu Kapitel 4.1

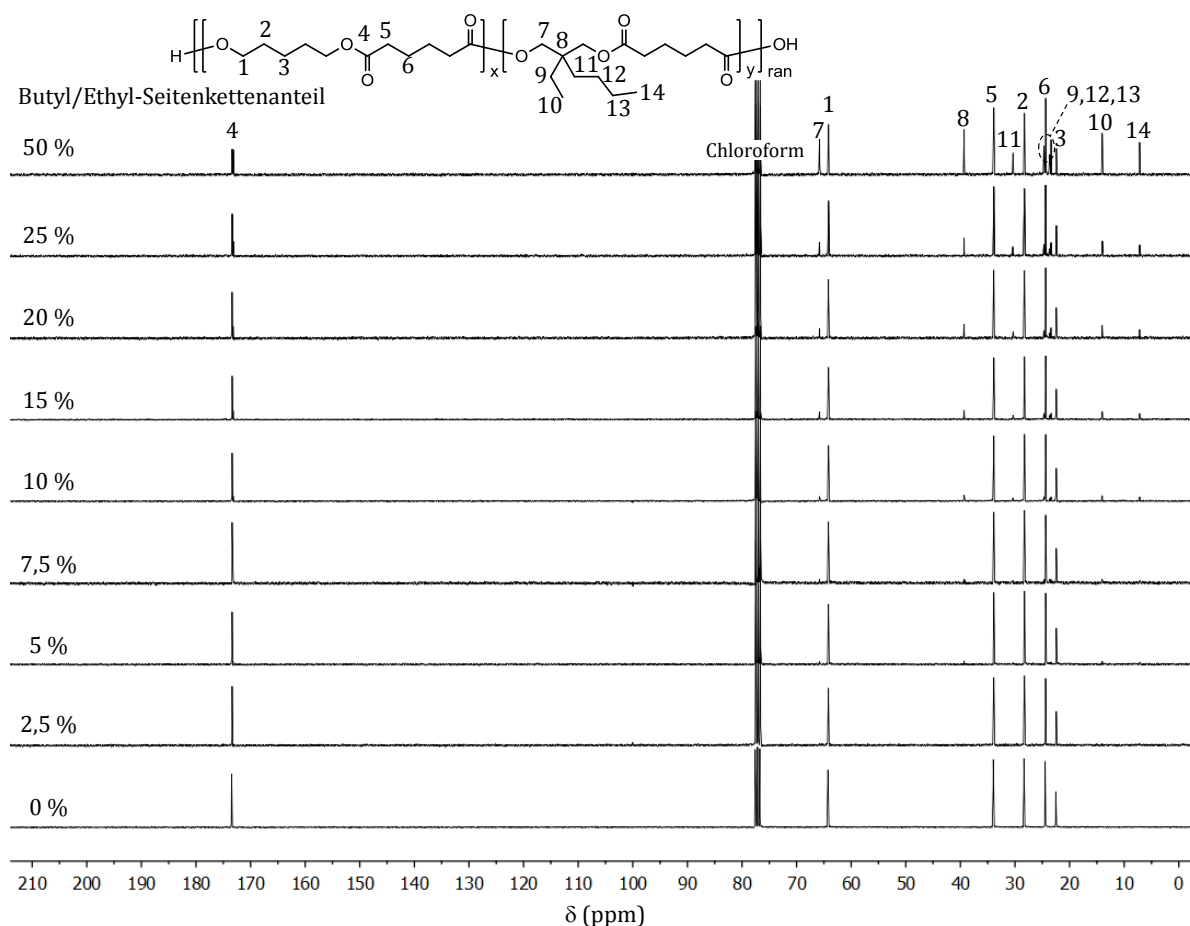


Abbildung 9.1: ^{13}C -NMR-Spektren der Copolymere aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure und 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol mit unterschiedlichen Anteilen an Butyl/Ethyl-Seitenketten (Lösungsmittel: CDCl_3 , 75 MHz).

Tabelle 9.1: Werte der DSC-Auswertung der Copolymere aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure und 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol mit unterschiedlichen Anteilen an Butyl/Ethyl-Seitenketten. Zur Auswertung wurden jeweils die zweiten Aufheizkurven bei 20 °C/min verwendet.

Polymerprobe	Schmelzpunkt (°C)	Schmelzenthalpie (J/g)
ButEt_00	33	48,7
ButEt_025	31	46,6
ButEt_05	26	41,2
ButEt_075	19	37,3
ButEt_10	12	36,4
ButEt_15	8	30,1

Tabelle 9.2: Auswertung der WAXD-Kurven der Copolymere aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure und 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol mit unterschiedlichen Anteilen an Butyl/Ethyl-Seitenketten.

Polymerprobe	Kristallinitätsgrad (%)
ButEt_00	26,4 ± 0,6
ButEt_025	21,1 ± 0,1
ButEt_05	20,6 ± 1,0
ButEt_075	15,2 ± 0,6
ButEt_10	14,7 ± 1,2
ButEt_15	13,4 ± 1,2

Tabelle 9.3: Ermittelte Elastizitätsmodule aus den Zug-Dehnung-Kurven der Copolymere mit unterschiedlichen Anteilen an Butyl/Ethyl-Seitenketten.

Polymerprobe	E-Modul (GPa)
ButEt_00	0,189 ± 0,014
ButEt_025	0,150 ± 0,016
ButEt_05	0,126 ± 0,010
ButEt_075	0,087 ± 0,007
ButEt_10	0,079 ± 0,019
ButEt_15	0,058 ± 0,003

Tabelle 9.4. Enzymatischer Abbau der hergestellten Polymere mit aliphatischer Seitenkette und PCL als Vergleichssubstanz: Restmasse der Polymerfilme in enzymatischer Umgebung bei pH 9 sowie in reinem Puffer bei pH 9.

Zeit (h)	Masse ButEt_00 (%)		Masse ButEt_025 (%)	
	in enzymhaltiger Umgebung	in reinem Puffer	in enzymhaltiger Umgebung	in reinem Puffer
4	94,5 ± 0,8	100,2 ± 0,4	89,2 ± 1,9	102,3 ± 0,3
8	85,7 ± 3,4	100,7 ± 0,5	80,8 ± 1,5	101,5 ± 0,3
16	84,2 ± 0,7	101,0 ± 0,3	53,9 ± 3,2	101,9 ± 0,0
24	66,1 ± 4,9	100,7 ± 0,1	20,1 ± 2,9	100,9 ± 0,1
36	77,4 ± 7,5	100,4 ± 0,2	13,4 ± 6,6	100,1 ± 0,3
48	68,3 ± 11,2	100,0 ± 0,8	0,0	96,8 ± 3,6
60	55,4 ± 16,4	99,9 ± 0,6	0,0	100,0 ± 0,4
72	48,1 ± 10,6	97,9 ± 1,9	0,0	100,8 ± 0,0

Zeit (h)	Masse ButEt_05 (%)	
	in enzymhaltiger Umgebung	in reinem Puffer
4	84,9 ± 0,3	99,7 ± 0,4
8	56,1 ± 4,4	99,5 ± 0,1
13	37,1 ± 9,4	100,5 ± 0,4
16	34,3 ± 9,4	100,2 ± 0,5
20	7,6 ± 6,3	101,3 ± 0,3
24	0,0	100,1 ± 0,9
72	0,0	98,0 ± 0,2

Zeit (h)	Masse ButEt_075 (%)		Masse ButEt_10 (%)	
	in enzymhaltiger Umgebung	in reinem Puffer	in enzymhaltiger Umgebung	in reinem Puffer
4	88,7 ± 0,4	101,6 ± 0,6	92,1 ± 0,4	99,7 ± 0,2
8	74,2 ± 1,4	101,1 ± 0,1	81,2 ± 2,0	99,8 ± 0,1
16	51,8 ± 4,0	102,6 ± 0,6	55,5 ± 3,1	101,2 ± 0,1
24	21,4 ± 10,5	100,3 ± 0,1	34,1 ± 7,5	100,2 ± 0,1
36	19,2 ± 11,4	99,9 ± 0,5	16,2 ± 4,0	101,4 ± 0,3
48	4,0 ± 3,5	99,8 ± 0,3	2,2 ± 0,7	101,4 ± 0,1
60	2,1 ± 1,6	99,7 ± 0,4	0,0	99,5 ± 0,2
72	0,9 ± 1,1	100,6 ± 0,1	0,0	99,6 ± 0,1

Zeit (h)	Masse ButEt_15 (%)		Masse PCL (%)	
	in enzymhaltiger Umgebung	in reinem Puffer	in enzymhaltiger Umgebung	in reinem Puffer
4	89,8 ± 1,5	98,8 ± 0,3	94,1 ± 0,9	99,5 ± 0,6
8	75,3 ± 1,1	99,2 ± 0,1	81,0 ± 2,1	100,5 ± 0,1
16	44,1 ± 2,9	99,3 ± 0,2	56,9 ± 2,2	100,1 ± 0,1
24	36,6 ± 2,9	99,2 ± 0,5	60,5 ± 1,3	100,5 ± 0,2
36	11,2 ± 5,8	99,2 ± 0,3	50,7 ± 2,5	100,0 ± 0,2
48	1,3 ± 1,7	98,9 ± 0,3	37,4 ± 12,3	100,0 ± 0,1
60	0,6 ± 0,8	98,7 ± 0,2	25,5 ± 3,2	100,1 ± 0,0
72	0,0	97,7 ± 0,7	19,8 ± 13,2	100,0 ± 0,1

9.2 Anhang zu Kapitel 4.2

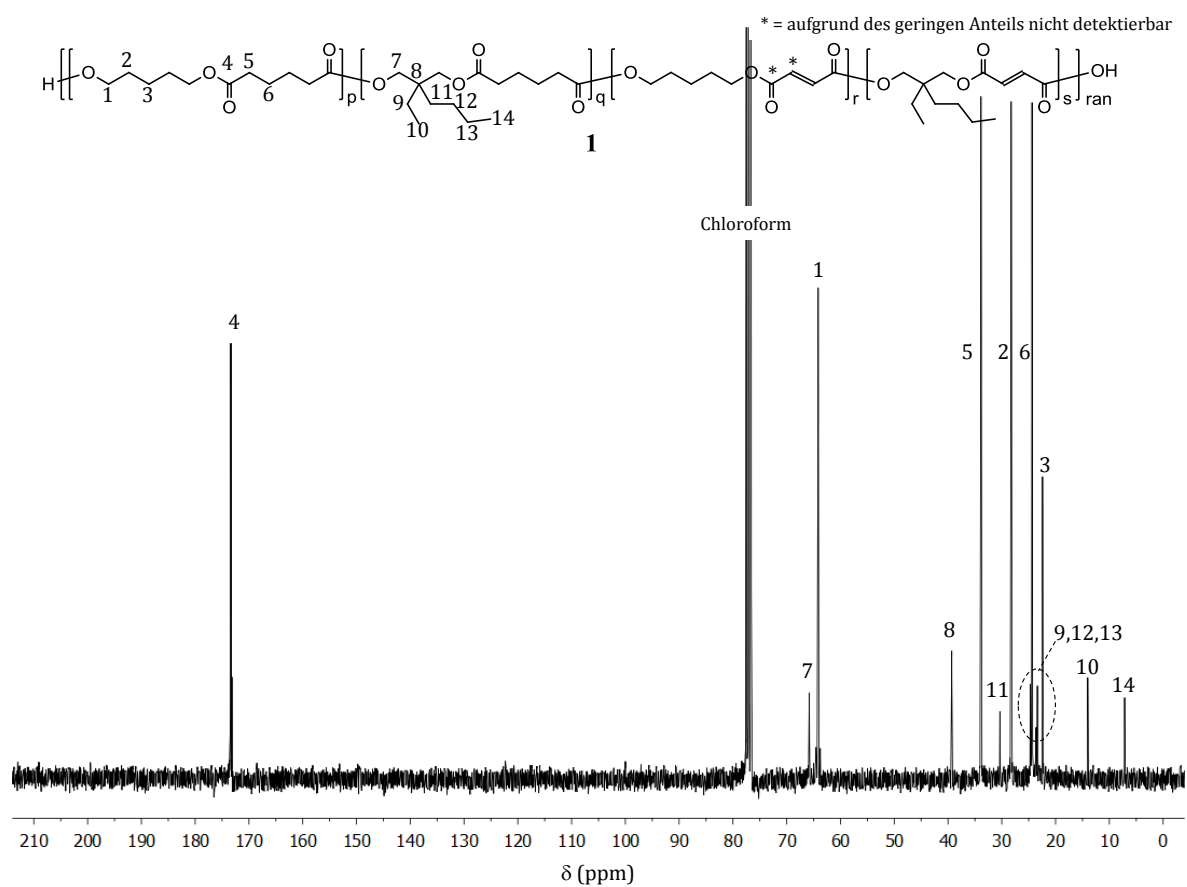


Abbildung 9.2: ^{13}C -NMR-Spektrum des Copolymer 1 aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol und Fumarsäure (Lösungsmittel: CDCl_3 , 75 MHz).

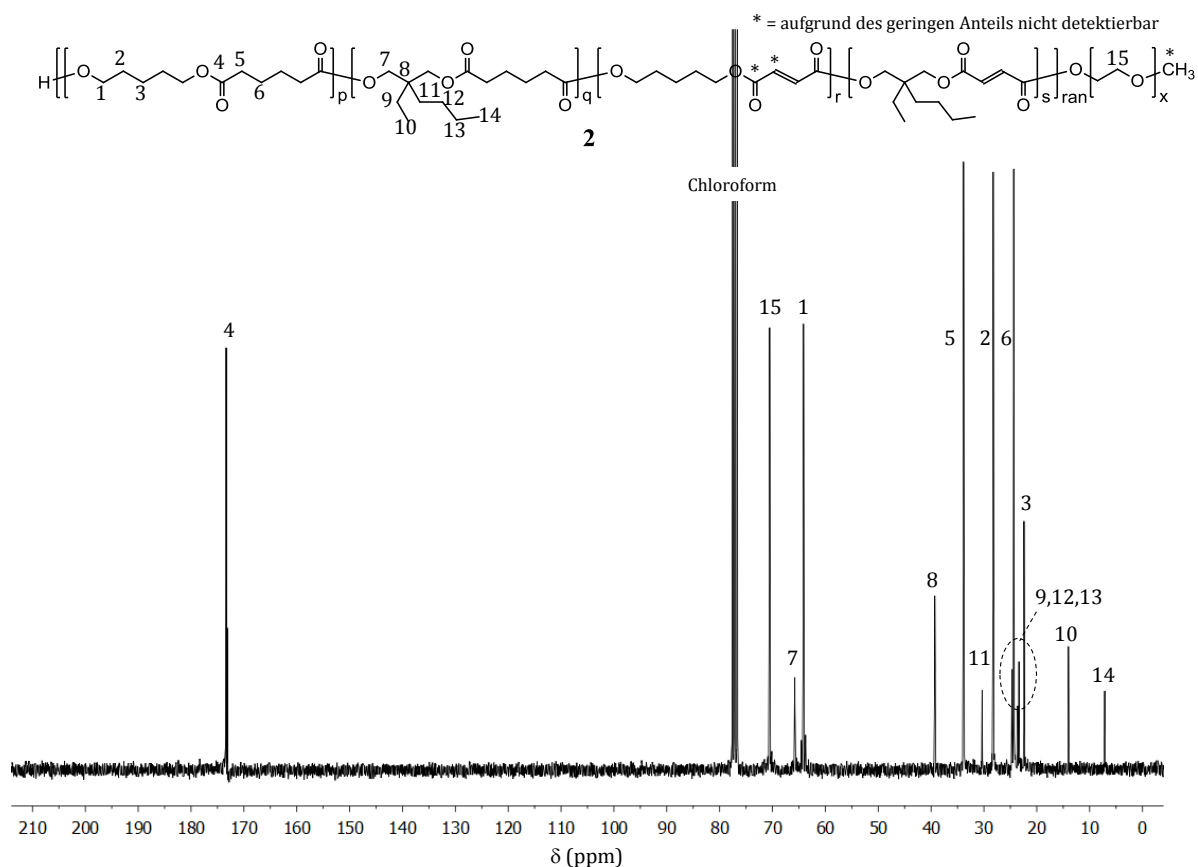


Abbildung 9.3: ^{13}C -NMR-Spektrum des Blockcopolymer 2 aus 1,5-Pentandiol, Adipinsäure, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, Fumarsäure und MPEG (Lösungsmittel: CDCl_3 , 75 MHz).

Tabelle 9.5: Zugscherkräfte der synthetisierten und der vernetzten Polymere, verwendeter Initiatoranteil 1 Gew.-%.

Polymerprobe	Zugscherkraft (N/cm^2)
Copolymer 1	$7,9 \pm 1,6$
Copolymer 1, vernetzt	$18,2 \pm 1,4$
Blockcopolymer 2	$32,3 \pm 4,9$
Blockcopolymer 2, vernetzt	$39,8 \pm 3,5$

Tabelle 9.6: Zugscherkräfte des vernetzten Blockcopolymer 2 bei unterschiedlichen Initiatoranteilen.

Anteil an Initiator (Gew.-%)	Zugscherkraft (N/cm^2)
0,1	$54,6 \pm 12,2$
1	$39,8 \pm 3,5$
10	$28,7 \pm 7,0$

Tabelle 9.7. Enzymatischer Abbau der hergestellten adhäsiven Polymere: Restmasse der Polymerfilme in enzymatischer Umgebung bei pH 9 und 20 °C.

Zeit (h)	Copolymer 1		Copolymer 1, vernetzt	
	in enzymhaltiger Umgebung	in reinem Puffer	in enzymhaltiger Umgebung	in reinem Puffer
4	91,9 ± 1,3	96,4 ± 0,5	95,8 ± 0,9	100,1 ± 0,9
8	88,2 ± 8,0	100,0 ± 0,5	89,2 ± 1,4	102,6 ± 1,1
16	77,8 ± 3,1	100,0 ± 0,5	71,9 ± 1,7	99,3 ± 0,0
24	66,7 ± 1,7	100,0 ± 0,0	65,7 ± 1,2	93,2 ± 7,6
36	54,7 ± 1,3	98,6 ± 1,4	53,0 ± 4,6	97,2 ± 5,5
48	44,3 ± 6,3	99,7 ± 0,8	37,3 ± 2,0	101,4 ± 1,8
60	32,2 ± 4,6	99,5 ± 1,4	24,9 ± 5,6	98,8 ± 0,5
72	25,0 ± 0,1	98,2 ± 0,2	16,9 ± 5,5	99,3 ± 0,7
84	18,0 ± 3,3	101,3 ± 0,0	10,5 ± 8,9	102,3 ± 0,0
96	12,8 ± 2,1	100,8 ± 0,0	6,2 ± 2,9	101,4 ± 0,0

Zeit (h)	Blockcopolymer 2		Blockcopolymer 2, vernetzt	
	in enzymhaltiger Umgebung	in reinem Puffer	in enzymhaltiger Umgebung	in reinem Puffer
4	58,8 ± 9,5	101,8 ± 0,6	65,5 ± 7,3	101,6 ± 3,2
8	45,8 ± 6,3	104,5 ± 2,6	53,4 ± 8,7	103,5 ± 0,6
16	21,0 ± 9,7	103,3 ± 1,6	39,9 ± 4,3	104,3 ± 6,8
24	15,8 ± 4,8	105,0 ± 1,7	28,2 ± 3,8	106,0 ± 3,9
36	9,1 ± 0,2	99,5 ± 2,3	15,1 ± 1,7	100,0 ± 4,4
48	8,6 ± 2,0	101,7 ± 0,4	11,6 ± 2,0	101,6 ± 1,6
60	6,6 ± 1,1	99,2 ± 4,9	7,0 ± 0,6	104,8 ± 1,8
72	5,2 ± 1,8	101,6 ± 2,8	5,5 ± 0,9	99,3 ± 0,7
84	4,3 ± 1,0	98,9 ± 0,0	5,1 ± 0,8	105,4 ± 0,0
96	2,4 ± 1,8	101,0 ± 0,0	4,0 ± 2,1	98,0 ± 0,0

9.3 Anhang zu Kapitel 4.4

Tabelle 9.8: Auswirkung der Spinnndauer auf Flächengewichte und Dicke der Fasermatten für Filtrationstests.

Laborkürzel	Polymer	Spinnndauer (h)	Flächengewicht (g/m ²)	Dicke (µm)
VB130717-02	PLGA_a	2	9,7 ± 1,8	34 ± 3
VB130717-01	PLGA_b	4	15,9 ± 5,2	56 ± 2
VB130716-01	PLGA_c	8	24,3 ± 5,5	86 ± 4
VB130801-01	PLGA_d	16	42,3 ± 4,4	141 ± 7
VB130826-01	PLGA_e	24	63,5 ± 8,6	221 ± 10
VB151222-03	PBAT	-	13,4 ± 2,0	122,1 ± 15,4
VB151221-01	PBAT/PHMG	-	24,4 ± 3,1	111,3 ± 16,0

Tabelle 9.9: Durch Porometrie ermittelte Porengröße der hergestellten Faserproben für Filtrationstests, gezeigt ist die Hauptporengröße (mean flow pore size).

Polymer	Hauptporengröße (µm)	Bereich der Porengröße (µm)
PLGA_a	4,2 ± 0,5	1,0 – 5,3
PLGA_b	3,0 ± 0,5	0,5 – 3,9
PLGA_c	3,2 ± 0,5	0,5 – 4,0
PLGA_d	4,1 ± 0,3	0,3 – 5,1
PLGA_e	3,6 ± 0,3	1,3 – 4,6
PBAT	1,2 ± 0,1	0,3 – 2,0
PBAT/PHMG	0,8 ± 0,1	0,3 – 1,3

Tabelle 9.10: Filtrationseffizienz der hergestellten Fasermatten unterschiedlicher Schichtdicken beziehungsweise aus unterschiedlichem Polymer im Filtertest bei Aerosolpartikeln.

Partikel- größe (μm)	Filtrationseffizienz (%)						
	PLGA_a	PLGA_b	PLGA_c	PLGA_d	PLGA_e	PBAT	PBAT/ PHMG
0,198	79,0	80,5	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,213	79,7	83,6	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0
0,229	80,6	82,7	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0
0,246	81,0	83,1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,264	83,9	84,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,284	84,8	85,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,305	85,5	86,1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,328	88,1	86,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,352	89,2	88,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,379	90,6	89,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,407	91,2	89,6	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,437	92,2	90,6	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,470	92,9	91,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,505	94,0	92,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,543	95,0	93,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,583	95,8	94,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,627	96,6	94,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,674	97,1	95,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,724	97,4	96,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,778	97,7	96,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,836	98,4	97,5	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,898	98,9	98,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,965	99,1	98,1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1,037	99,2	98,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1,115	99,4	99,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1,198	99,6	99,5	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Partikel- größe (μm)	Filtrationseffizienz (%) – Fortsetzung						
	PLGA_a	PLGA_b	PLGA_c	PLGA_d	PLGA_e	PBAT	PBAT/ PHMG
1,287	99,9	99,6	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1,383	99,8	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1,486	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1,597	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1,717	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1,845	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1,982	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabelle 9.11: Ergebnisse des Durchlässigkeitstest der hergestellten Fasermatten unterschiedlicher Schichtdicken beziehungsweise aus unterschiedlichem Polymer mit Esca-Pilzsporen. Die angegebenen Fehler stellen den Quotient aus Standardabweichung und Anzahl der Messungen dar.

Polymer	Dicke (μm)	Barrierefunktion (%) gegen Sporen	Barrierefunktion (%) gegen Keimschläuche
PLGA_a	34,2	$77,6 \pm 3,0$	$67,7 \pm 2,5$
PLGA_b	55,7	$93,5 \pm 0,9$	$87,8 \pm 1,3$
PLGA_c	85,7	$99,4 \pm 0,1$	$92,0 \pm 0,7$
PLGA_d	141,4	$98,7 \pm 0,3$	$97,7 \pm 0,6$
PLGA_e	221,4	$99,3 \pm 0,2$	$99,6 \pm 1,1$
PBAT	122,1	$95,2 \pm 0,4$	$96,7 \pm 0,5$
PBAT/PHMG	111,3	$100,0 \pm 0,0$	$100,0 \pm 0,0$

10 Literaturverzeichnis

- [1] L. Mugnai, A. Graniti, G. Surico, *Plant disease* **1999**, 83, 404.
- [2] WineLand Media, *Esca in SA vineyards*, <http://www.wineland.co.za/esca-in-sa-vineyards/> (Zugriffsdatum: 07.01.2017).
- [3] The telegraph, <http://www.telegraph.co.uk/news/worldnews/europe/france/11181135/French-winemakers-demand-action-on-incurable-grape-disease-devastating-vines.html> (Zugriffsdatum: 10.12.2016).
- [4] C. Bertsch, M. Ramírez-Suero, M. Magnin-Robert, P. Larignon, J. Chong, E. Abou-Mansour, A. Spagnolo, C. Clément, F. Fontaine, *Plant Pathology* **2013**, 62, 243.
- [5] M. Fischer, H.-H. Kassemeyer, *Vitis* **2003**, 42, 109.
- [6] Esca disease in Vineyards, *NEW ZEALAND WINEGROWERS FACT SHEET* **2013**.
- [7] H. Scheck, S. Vasquez, D. Fogle, W. D. Gubler, *Cal Ag* **1998**, 52, 19.
- [8] G. A. Díaz, B. A. Latorre, *Plant disease* **2014**, 98, 351.
- [9] G. Surico, *Phytopathologia Mediterranea* **2001**.
- [10] M. Fischer, *Mycol Progress* **2002**, 1, 315.
- [11] V. Buchholz, M. Molnar, H. Wang, S. Reich, S. Agarwal, M. Fischer, A. Greiner, *Macromol. Biosci.* **2016**.
- [12] V. Platzer, W. Schweigkofler, *Mitteilungen Klosterneuburg* **2009**, 59, 74.
- [13] I. Pertot, D. Prodorutti, A. Colombini, L. Pasini, *BioControl* **2016**, 61, 257.
- [14] A. Greiner, V. Buchholz, S. Agarwal, *Wound dressing of wine plants by polymer nanofibers for the prevention of the ESCA disease*, 247th ACS National Meeting & Exposition, Dallas, Texas, USA **2014**.
- [15] S. Sett, M. W. Lee, M. Weith, B. Pourdeyhi, A. L. Yarin, *J. Mater. Chem. B* **2015**, 3, 2147.
- [16] Rayleigh, *Philosophical Magazine Series 5* **2009**, 14, 184.
- [17] A. Formhals, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von kuenstlichen Fasern* DRP 584801 **1929**.
- [18] A. Formhals, *Process and apparatus for preparing articial threads* 1,975,504. **1934**.
- [19] P. K. Baumgarten, *Journal of Colloid and Interface Science* **1971**, 36, 71.
- [20] L. Larrondo, R. St. John Manley, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1981**, 19, 909.
- [21] L. Larrondo, R. St. John Manley, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1981**, 19, 921.
- [22] L. Larrondo, R. St. John Manley, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1981**, 19, 933.
- [23] D. H. Reneker, I. Chun, *Nanotechnology* **1996**, 7, 216.
- [24] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, 46, 5670.

- [25] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Composites Science and Technology* **2003**, 63, 2223.
- [26] D. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1151.
- [27] Q. P. Pham, U. Sharma, A. G. Mikos, *Tissue Engineering* **2006**, 12, 1197.
- [28] M. Chowdhury, G. Stylios, *International Journal of Basic & Applied Science* **2010**, 10, 70.
- [29] A. Holzmeister, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polym Eng Sci* **2009**, 49, 148.
- [30] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Advances in Polymer Science* **2008**, 219, 107.
- [31] D. Sun, C. Chang, S. Li, L. Lin, *Nano letters* **2006**, 6, 839.
- [32] C. Hellmann, J. Belardi, R. Dersch, A. Greiner, J. H. Wendorff, S. Bahnmueller, *Polymer* **2009**, 50, 1197.
- [33] A. Theron, E. Zussman, A. L. Yarin, *Nanotechnology* **2001**, 12, 384.
- [34] P. Kiselev, J. Rosell-Llompart, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 125, 2433.
- [35] A. Holzmeister, M. Rudisile, A. Greiner, J. H. Wendorff, *European Polymer Journal* **2007**, 43, 4859.
- [36] P. Gupta, G. L. Wilkes, *Polymer* **2003**, 44, 6353.
- [37] Z. Sun, E. Zussman, A. L. Yarin, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1929.
- [38] S. Chen, H. Hou, P. Hu, J. H. Wendorff, A. Greiner, S. Agarwal, *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, 294, 781.
- [39] S. Chen, H. Hou, P. Hu, J. H. Wendorff, A. Greiner, S. Agarwal, *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, 294, 265.
- [40] J. Sun, K. Bubel, F. Chen, T. Kissel, S. Agarwal, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 2077.
- [41] K. Bubel, Y. Zhang, Y. Assem, S. Agarwal, A. Greiner, *Macromolecules* **2013**, 46, 7034.
- [42] K. Bubel, D. Grunenberg, G. Vasilyev, E. Zussman, S. Agarwal, A. Greiner, *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, 299, 1445.
- [43] S. Jiang, H. Hou, S. Agarwal, A. Greiner, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, 4, 4797.
- [44] S. Agarwal, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Chemie Ingenieur Technik* **2008**, 80, 1671.
- [45] J. H. Wendorff, S. Agarwal, A. Greiner, *Electrospinning: Materials, processing, and applications*, John Wiley & Sons, Weinheim, Hoboken, N.J. **2012**.
- [46] X.-H. Qin, S.-Y. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 102, 1285.
- [47] K. M. Yun, C. J. Hogan, Y. Matsubayashi, M. Kawabe, F. Iskandar, K. Okuyama, *Chemical Engineering Science* **2007**, 62, 4751.
- [48] S. Sundarrajan, K. L. Tan, S. H. Lim, S. Ramakrishna, *Procedia Engineering* **2014**, 75, 159.
- [49] I. N. Strain, Q. Wu, A. M. Pourrahimi, M. S. Hedenqvist, R. T. Olsson, R. L. Andersson, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 1632.
- [50] G. B. Hwang, J. E. Lee, C. W. Nho, B. U. Lee, S. J. Lee, J. H. Jung, G.-N. Bae, *The Science of the total environment* **2012**, 421-422, 273.

- [51] N. L. Lala, R. Ramaseshan, L. Bojun, S. Sundarrajan, R. S. Barhate, L. Ying-Jun, S. Ramakrishna, *Biotechnology and bioengineering* **2007**, 97, 1357.
- [52] D. Li, Y. Xia, *Nano letters* **2003**, 3, 555.
- [53] M. Bognitzki, M. Becker, M. Graeser, W. Massa, J. H. Wendorff, A. Schaper, D. Weber, A. Beyer, A. Götzhäuser, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2384.
- [54] H. Liu, X. Ding, G. Zhou, P. Li, X. Wei, Y. Fan, *Journal of Nanomaterials* **2013**, 2013, 1.
- [55] W. Cui, Y. Zhou, J. Chang, *Science and Technology of Advanced Materials* **2016**, 11, 014108.
- [56] F. Galgani, J. Leaute, P. Moguedet, A. Souplet, Y. Verin, A. Carpentier, H. Goraguer, D. Latrouite, B. Andral, Y. Cadiou, J. Mahe, J. Poulard, P. Nerisson, *Marine Pollution Bulletin* **2000**, 40, 516.
- [57] C. K. Pham, E. Ramirez-Llodra, Alt, Claudia H S, T. Amaro, M. Bergmann, M. Canals, J. B. Company, J. Davies, G. Duineveld, F. Galgani, K. L. Howell, Huvenne, Veerle A I, E. Isidro, Jones, Daniel O B, G. Lastras, T. Morato, J. N. Gomes-Pereira, A. Purser, H. Stewart, I. Tojeira, X. Tubau, D. van Rooij, P. A. Tyler, *PloS one* **2014**, 9, e95839.
- [58] Umweltbundesamt, *wie lange braucht der Müll um abgebaut zu werden*, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/wie_lange_braucht_der_muell_um_abgebaut_zu_werden.pdf (Zugriffsdatum: 15.01.2017).
- [59] Helmholtz Gesellschaft, http://www.helmholtz.de/erde_und_umwelt/die-plastik-pest-3404/, http://www.helmholtz.de/erde_und_umwelt/die-plastik-pest-3404/ (Zugriffsdatum: 28.12.2016).
- [60] Barboza, Luís Gabriel Antão, Gimenez, Barbara Carolina Garcia, *Marine Pollution Bulletin* **2015**, 97, 5.
- [61] H. K. Imhof, C. Laforsch, *Environmental pollution (Barking, Essex 1987)* **2016**, 218, 383.
- [62] A. T. Pruter, *Marine Pollution Bulletin* **1987**, 18, 305.
- [63] N. P. Ivleva, A. C. Wiesheu, R. Niessner, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 1744.
- [64] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- [65] W. Keim, *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*, Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
- [66] I. Vroman, L. Tighzert, *Materials* **2009**, 2, 307.
- [67] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Birkhäuser, Basel [u.a.] **2010**.
- [68] R. Auras, B. Harte, S. Selke, *Macromol. Biosci.* **2004**, 4, 835.
- [69] E. Chiellini, R. Solaro, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 305.
- [70] H. K. Makadia, S. J. Siegel, *Polymers* **2011**, 3, 1377.
- [71] R. A. Jain, *Biomaterials* **2000**, 21, 2475.
- [72] M. Labet, W. Thielemans, *Chemical Society reviews* **2009**, 38, 3484.

- [73] Z. Gan, Q. Liang, J. Zhang, X. Jing, *Polymer Degradation and Stability* **1997**, 56, 209.
- [74] U. Witt, T. Einig, M. Yamamoto, I. Kleeberg, W.-D. Deckwer, R.-J. Müller, *Chemosphere* **2001**, 44, 289.
- [75] K. Leja, G. Lewandowicz, *Polish Journal of Environmental Studies* **2010**, 19, 255.
- [76] J. A. Tamada, R. Langer, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1993**, 90, 552.
- [77] W. Brockmann, *Klebtechnik: Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren*, Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- [78] *3M Imagebroschüre*, <http://multimedia.3m.com/mws/media/10933140/3m-imagebr-d-9online-pdf.pdf> (Zugriffsdatum: 08.01.2017).
- [79] G. Habenicht, *Kleben - erfolgreich und fehlerfrei: Handwerk, Praktiker, Ausbildung, Industrie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden **2012**.
- [80] C. Heiss, R. Kraus, D. Schluckebier, A.-C. Stiller, S. Wenisch, R. Schnettler, *Eur J Trauma* **2006**, 32, 141.
- [81] D. E. Packham, *Handbook of adhesion*, John Wiley, Chichester, England **2005**.
- [82] Biotech Biologische Naturverpackungen, Bayer AG, *Kompostierbarer Klebstoff* DE19615151A1 **1996**.
- [83] *Emissionsarmer biologisch abbaubarer Klebstoff* DE000019944159A1-1 **1999**.
- [84] A. Dabomvé, *Biologisch abbaubarer Klebstoff* DE 202015102915 **2015**.
- [85] Henkel AG & Co. KGaA, *Biologisch abbaubarer Klebstoff* DE102007061506A1-1 **2007**.
- [86] C. Heiss, N. Hahn, P. Pokinskyj, S. Wenisch, J. P. Stahl, C. Meyer, R. Schnettler, *Biomedizinische Technik. Biomedical engineering* **2004**, 49, 163.
- [87] B. K. Ahn, S. Das, R. Linstadt, Y. Kaufman, N. R. Martinez-Rodriguez, R. Mirshafian, E. Kesselman, Y. Talmon, B. H. Lipshutz, J. N. Israelachvili, J. H. Waite, *Nature communications* **2015**, 6, 8663.
- [88] H. Chung, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2012**, 45, 9666.
- [89] A. M. Behrens, N. G. Lee, B. J. Casey, P. Srinivasan, M. J. Sikorski, J. L. Daristotle, A. D. Sandler, P. Kofinas, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 8056.
- [90] N. Kolb, M. A. R. Meier, *Green Chem.* **2012**, 14, 2429.
- [91] V. Buchholz, S. Agarwal, A. Greiner, *Macromol. Biosci.* **2016**, 16, 207.
- [92] C. T. Meereis, F. B. Leal, G. S. Lima, R. V. de Carvalho, E. Piva, F. A. Ogliari, *Dental Materials* **2014**, 30, 945.
- [93] J. P. Fisher, M. D. Timmer, T. A. Holland, D. Dean, P. S. Engel, A. G. Mikos, *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1327.
- [94] P. Bansal, K. Bubel, S. Agarwal, A. Greiner, *Biomacromolecules* **2012**, 13, 439.
- [95] D.-G. Yu, X.-X. Shen, C. Branford-White, K. White, L.-M. Zhu, S. W. A. Bligh, *Nanotechnology* **2009**, 20, 055104.
- [96] K. Yoon, B. S. Hsiao, B. Chu, *Polymer* **2009**, 50, 2893.

- [97] K. Yoon, K. Kim, X. Wang, D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu, *Polymer* **2006**, 47, 2434.
- [98] L. Feng, F. Wu, J. Li, Y. Jiang, X. Duan, *Postharvest Biology and Technology* **2011**, 61, 160.
- [99] Y. K. Mathurin, R. Koffi-Nevry, S. T. Guéhi, K. Tano, M. K. Oulé, *Journal of food protection* **2012**, 75, 1167.
- [100] A. Muñoz-Bonilla, M. Fernández-García, *Progress in Polymer Science* **2012**, 37, 281.
- [101] H. Wang, M. Langner, S. Agarwal, *Polym Eng Sci* **2016**, 56, 1146.
- [102] B. Ding, C. Li, Y. Miyauchi, O. Kuwaki, S. Shiratori, *Nanotechnology* **2006**, 17, 3685.

11 Veröffentlichungen und Tagungsteilnahmen

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Viola Buchholz, Seema Agarwal, Andreas Greiner

Synthesis and Enzymatic Degradation of Soft Aliphatic Polyesters

Macromolecular Bioscience, DOI 10.1002/mabi.201500279, Jahrgang: 16, Heft: 2, Seite: 207-213.

Viola Buchholz, Melanie Molnar, Hui Wang, Steffen Reich, Seema Agarwal, Michael Fischer, Andreas Greiner

Protection of vine plants against Esca disease by breathable electrospun antifungal nonwovens

Macromolecular Bioscience, DOI 10.1002/mabi. 201600118, Jahrgang: 16, Heft: 9, Seite: 1391-1397.

Aktive Teilnahme an Tagungen und Konferenzen

Bayreuther Polymer Symposium (BPS), Bayreuth, Deutschland, 2013 (Posterpräsentation)

Electrospun nonwovens as barriers for harmful fungi in biotechnical plant protection – model experiments by filtration experiments

European cooperation in science and technology (COST)-Workshop „Electrospinning for advanced nanocomposite production“, Aveiro, Portugal, 2014 (Vortrag)

Water based electrospinning – Green electrospinning

European Polymer Federation Congress (EPF), Dresden, Deutschland, 2015 (Posterpräsentation)

Effects of short side chains on thermal and mechanical properties of enzymatic degradable aliphatic polyesters

Netzwerktreffen des Kooperationsnetzwerks BioPlastik, Martinsried, Deutschland, 2016 (Vortrag)

Anwendung bioabbaubarer Polymere als Wundauflagen im Bereich biotechnologischer Pflanzenschutz

Danksagung

Zu allererst möchte ich meinem Doktorvater, Prof. Dr. Andreas Greiner, für die Möglichkeit danken meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können. Insbesondere danke ich ihm für das interessante Aufgabengebiet, die unzähligen Diskussionen und die vielseitigen Ratschläge und Hilfestellungen.

Prof. Dr. Seema Agarwal danke ich für die produktiven Diskussionen und die oftmals auch kritische Hinterfragung meiner Forschungsarbeiten, wodurch viele neue und wichtige Aspekte aufgegriffen wurden.

Ich bedanke mich bei der Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes „Vinedress – Prophylaktischer Pflanzenschutz an Kulturpflanzen durch elektrogenesponnenen Wundverschluss am Beispiel von Esca im Weinbau“. Mein Dank gilt auch den weiteren Projektpartnern. Dr. Michael Fischer und Melanie Molnar vom Julius-Kühn-Institut in Siebeldingen danke ich für den interessanten Einblick in den Weinbau, die intensiven Diskussionen und vor allem für die zahlreichen Durchlässigkeitstest mit Esca-Sporen. Der Evonik Industries danke ich für die interessante Projektarbeit und die Bereitstellung polymerer Materialien.

Dr. Roland Dersch danke ich für die stetige Unterstützung bei der Projektarbeit, die vielen Tipps hinsichtlich Elektrosponnen und Mikroskopie sowie die Hilfe bei der Polymersynthese. Markus Langner danke ich für die unzähligen hilfreichen Tipps und Ratschläge, welche sich in vielen Bereichen dieser Arbeit wieder finden. Für die Unterstützung bei den Synthesen danke ich zudem Rika Schneider. Allen dreien gebührt zudem mein Dank für die unglaublich schöne Zusammenarbeit im Labor.

Gaby Rösner-Oliver und Nico Plocher danke ich für die Unterstützung bei allen administrativen Belangen.

Hui Wang danke ich für die Bereitstellung des antimikrobiellen Polymerblends und Steffen Reich für die Durchführung der antibakteriellen Tests.

Marietta Böhm und Bianca Uch danke ich für die Durchführung der GPC-Messungen sowie Judith Schöbel für die TEM-Aufnahmen. Für die Unterstützung bei den REM-Aufnahmen danke ich Martina Heider. Alexander Kern danke ich für die Messung der Filtereffizienz der Faserproben am Filterprüfstand. Für die DLS-Messungen danke ich Florian Käfer.

Matthias Burgard, Florian Käfer und Oliver Hauenstein danke ich für die Hilfe bei IT-Problemen.

Besonderer Dank gilt der täglichen Mensa-Gruppe, welche durch abwechslungsreiche Diskussionen für kurzfristige Ablenkung gesorgt hat. Den Mädels der Filmrunde danke ich für die Erkenntnis, dass mit der richtigen Gesellschaft auch Horrorfilme unterhaltsam sind. Besonders erwähnen möchte ich dabei Dr. Melissa Köhn Serrano, welche mich stetig motiviert und aufgebaut hat.

Allen (aktuellen wie auch ehemaligen) Kollegen am Lehrstuhl MC2 danke ich für die gute Zusammenarbeit und die Hilfe bei unterschiedlichsten Themen.

Meiner Familie gebührt mein tiefster Dank für die Unterstützung während der letzten Jahre und den Glauben an meine Person.

Der größte Dank geht an meinen Lebensgefährten Daniel, der mich im ganzen Studium und während der Promotion unterstützt, motiviert und in mancher Situation auch getröstet hat. Ohne ihn würde es diese Arbeit nicht geben.

(Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen

(§ 8 S. 2 Nr. 6 PromO)

Hiermit erkläre ich mich damit einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung hinsichtlich der eigenständigen Anfertigung der Dissertation unterzogen werden kann.

(§ 8 S. 2 Nr. 8 PromO)

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

(§ 8 S. 2 Nr. 9 PromO)

Ich habe die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades anderweitig eingereicht und habe auch nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden.

(§ 8 S. 2 Nr. 10 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass ich keine Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern beziehungsweise -vermittlern in Anspruch genommen habe und auch künftig nicht nehmen werde.

.....
Ort, Datum, Unterschrift